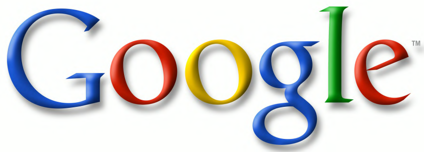
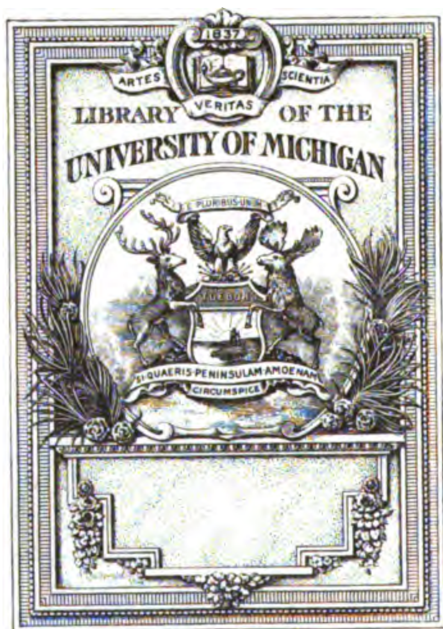



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1874.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1876.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

**K. Birnbaum, F. Fittica, C. Hell, P. Jannasch,
A. Laubenheimer, E. Ludwig, A. Michaelis,
F. Nies, H. Salkowski, Zd. H. Skraup, K. Zöppritz**

herausgegeben von

Alexander Naumann.

Für 1874.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1876.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die unorganische Chemie von Prof. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Fittica (Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe), Prof. Laubenheimer (aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate), Dr. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Chinone; Säuren), Dr. Jannasch (organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlehydrate), Prof. Ludwig (Eiweifskörper,

Pflanzenchemie, Thierchemie), Prof. Naumann (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Prof. Hell;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

Alex. Naumann.

Inhaltsverzeichniſs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalloïde:

Metalle:

Organische Chemie.

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Alkaloïde:

Kohlehydrate; Glycoside:

Eiweifskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Heizung und Beleuchtung:

Harze, Lacke, Firnisse:

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei:

Mineralogie.

Silicate :

Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Vanadinaten, mit Fluoriden :

Titanate; Molybdate; Wolframiate :

Phosphate; Arseniate :

Carbonate; Nitrate; Borate; Sulfate; Sulfate mit Carbonaten :

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist bedeutet : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Deutsch. ch. Ges. Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daſs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil.



In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27·4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79
Baryum	Ba=137	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=9·2 [1])	Kupfer	Cu=63·4	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=92·5	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87·6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Calcium	Ca=40	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cerium	Ce=92	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35·5	Niobium	Nb=94 [3])	Uran	U=240
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=200	Vanadium	V=51·3 [4])
Didym	Di=95	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	Er=113·7	Platin	Pt=198	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=59·7
Gold	Au=196	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Ilmenium	Il=105	Rubidium	Rb=85·4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113·4 [2])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

[1]) Beryllerde = BeO. — [2]) Indiumoxyd = In_2O_3. — [3]) Niobiumchlorid = $NbCl_5$. — [4]) Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hundertheilige Scale.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden“. (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung grofser Buchstaben.)

Längenmaafse:

Kilometer	km
Dekameter	dkm
Meter	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaafse:

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdcm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder *Liter*	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte:

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
Gramm	g
Decigramm	dcg
Centigramm	cg
Milligramm	mg.

Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Proc.	Procent
Prom.	Promille.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

C. Hintze (1) hat die nach Baeyer (2) aus *Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserabspaltung entstehenden Verbindungen* krystallographisch untersucht. *Ditolyldichloräthan* $CCl_2CH(C_7H_7)_2$ (3). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältnifs : a : b : c = 0·77545 : 1 : 1·8783. Axenschiefe : a c = 99°48·8′. Beobachtete Flächen : ∞P, 0P, + P, P∞. Die Krystalle sind farblos bis gelblich, ziemlich durchsichtig und tafelartig nach der Basis ausgebildet; Prisma und Hemipyramide sind von nahezu gleicher Ausdehnung; das Klinodoma kommt seltener vor; die Flächen, namentlich diejenige der Hemipyramide, sind häufig gewölbt. Die optischen Axen, von denen eine durch die Basis sichtbar ist, liegen in der Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist mäfsig stark und positiv. Nach einer Messung mit dem Groth'schen (4) Stauroskop macht die Axe der kleinsten Elasticität für weifses Licht in der Symmetrieebene mit der Basis einen Winkel von 76°4′. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen mifst in Luft für

(1) Pogg. Ann. 152, 265 bis 281. — (2) Jahresber. f. 1872, 357; f. 1873, 350; dieser Bericht bei aromatischen Verbindungen. — (3) Siehe diesen Bericht bei aromatischen Verbindungen. — (4) Jahresber. f. 1871, 5.

roth 85°19′, für gelb 85°5′, für grün 84°35′, wobei zur Erzeugung des einfarbigen Lichts eine Lithium-, Natrium- und Thalliumflamme angewandt wurde. Schmelzpunkt 89°. — *Diphenyltribromäthan* $CBr_3CH(C_6H_5)_2$ (1). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniſs : a : b : c = 1·21416 : 1 : 0·60483; ac = 100°31·0′. Vorkommende Flächen : ∞P, ∞P2, ∞P∞, ∞P∞, P∞, 4P∞. Die gelblichen durchsichtigen, bis zu 6 mm langen Krystalle, sind theils nach dem Orthopinakoïd, theils nach der Symmetrieebene dünntafelartig ausgebildet. Die an allen untersuchten Krystallen vollzählig auftretenden Flächen sind ziemlich glatt und glänzend. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene, durch das Aethapinakoïd ist eine Axe sichtbar. Die Doppelbrechung ist schwach und positiv. Nach Stauroskopmessungen bildet die Axe der gröſsten Elasticität in der Symmetrieebene mit der Querfläche für roth 12°16′, für gelb 11°13′, für grün 9°51′. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft wurde gefunden für roth 111°17′, für gelb 111°0′, für grün 109°23′. Schmelzpunkt 89°. — Das *Diphenyltrichloräthan* (2) konnte noch nicht in meſsbaren Krystallen erhalten werden und ist wahrscheinlich mit der vorbesprochenen Verbindung isomorph. — *Diphenyldichloräthylen* $CCl_2C(C_6H_5)_2$ (3). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniſs : a : b : c = 1·3367 : 1 : 1·7588; ac = 119°46′. Beobachtet wurde 0P, ∞P∞, 1/2P∞, +P, +3/2P, +2P4. Die gelblichen durchsichtigen, 2 bis 3 mm langen Krystalle sind nach der Symmetrieaxe ausgedehnt, spaltbar nach der Basis und Zwillinge nach derselben. Am Zwilling ist ∞P∞ : ∞P∞ = 120°28′, 1/2P∞ : 1/2P∞ = 80°36′. Die Doppelbrechung ist mäſsig stark und negativ. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene, fast normal zur Basis, und die erste Mittellinie senkrecht zur Symmetrieaxe. Das Innere des Krystalls ist stets erfüllt mit Zwillingslamellen, so daſs die Interferenzerscheinungen der

(1) Jahresber. f. 1878, 379. — (2) Jahresber. f. 1872, 358. — (3) Jahresber. f. 1878, 378.

Axen sehr gestört sind und nur annähernd der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth 29°38′, gelb 30°50′, grün 31°12′ bestimmt werden konnte. Schmelzpunkt 79°. — *Diphenyldibromäthan* $CBr_2HCH(C_6H_5)_2$ (1). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniſs : a : b : c = 1·2221 : 1 : 0·42465 ; a c = 105°21·7′. Beobachtet ∞P, ∞P, $P\infty$. Die äuſserst kleinen farblosen durchsichtigen Krystalle sind nach dem Prisma dünnsäulenförmig ausgebildet. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und ist steiler nach vorn geneigt als die Kante des Klinodomas. Durch jede Prismenfläche ist eine Axe sichtbar. Schmelzpunkt 80°. — *Dimonobromphenyltrichloräthan* $CCl_3CH(C_6H_4Br)_2$ (1). Krystallsystem : rhombisch. Axenverhältniſs : a : b : c = 0·51026 : 1 : 0·40431. Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind dünnprismatisch unter Vorherrschen des Brachypinakoïds ausgebildet, die Pyramidenflächen analog einer sphenoïdischen Hemiëdrie in den abwechselnden Octanten ausgedehnter als in den anderen. Die Basis ist die Ebene der optischen Axen, die Makrodiagonale die erste Mittellinie, so daſs durch das Brachypinakoïd die Axen in Luft sichtbar sind, und der spitze scheinbare Winkel gefunden wurde für roth 61°36′, gelb 62°12′, grün 62°36′. Die Doppelbrechung ist stark und positiv. Schmelzpunkt 139 bis 141°. — *Dimonochlorphenyldichloräthylen* $CCl_2C(C_6H_4Cl)_2$ (1). Krystallsystem : rhombisch. Axenverhältniſs : a : b : c = 0·42456 : 1 : 0·51222. Beobachtete Flächen : ∞P, $\infty \bar{P}\,{}^8/_7$, $\infty \breve{P}\,{}^4/_7$, $\infty \breve{P}\infty$, $\breve{P}2$, ${}^1/_2 P$, ${}^4/_7 \breve{P}\,{}^8/_7$, ${}^3/_2 \breve{P}\,{}^4/_3$, $8 \breve{P} 16$. Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd, die erste Mittellinie die Brachydiagonale. Die Doppelbrechung ist mäſsig stark und positiv, die Dispersion der Axen sehr beträchtlich. Der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft beträgt für roth 33°32′, gelb 34°28′, grün 38°57′. Schmelzpunkt 89°. — *Dimonobromphenyldichloräthylen* $CCl_2C(C_6H_4Br)_2$ (1). Krystallsystem : rhombisch. Axenverhältniſs : a : b : c =

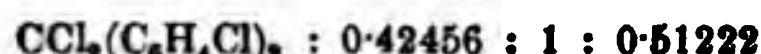
(1) Siehe bezüglich dieses Körpers den speciellen Theil bei aromatischen Verbindungen.

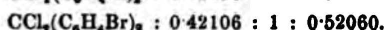
0·42106 : 1 : 0·52060. Beobachtete Flächen : ∞P, $\infty \breve{P}\,^{8}/_{7}$, $\infty \breve{P}\,^{4}/_{7}$, $\infty \breve{P} \infty$, $^{1}/_{1} \bar{P} \infty$, $\breve{P} 2$, $^{7}/_{4} \breve{P}\,^{7}/_{2}$. Die Krystalle sind vom selben Habitus und haben dieselbe Streifung wie diejenigen des analogen Chlorkörpers; nur sind sie alle viel kleiner. Die optische Axenebene ist die Basis, die erste Mittellinie die Brachydiagonale. Die Doppelbrechung ist mäfsig stark und positiv, die Dispersion der Axen sehr bedeutend. Der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth 37°28′, gelb 34°22′, grün 29°31′. Schmelzpunkt 119 bis 120°. — *Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan* (1) $CCl_3CH(C_6H_3NO_2Cl)_2$ oder $CCl_3CH(C_6H_4Cl)(C_6H_2NO_2NO_2Cl)$. Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältnifs : a : b = 1·3104 : 1, ac = 110°35′. Flächen : ∞P, $\infty P 50$, $0 P$. Die dunkelgelben Krystalle sind ziemlich durchsichtig, kurz prismatisch, kaum bis 1 mm lang. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Die Axe der gröfsten Elasticität bildet darin mit der Querfläche einen Winkel von beiläufig 28°22′ und ist die erste Mittellinie. Doppelbrechung stark und negativ. Dispersion $\varrho < v$. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft wurde annähernd zu 58° bestimmt. — Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Krystallform und chemischer Constitution hebt Hintze die folgenden Gesetzmäfsigkeiten hervor. Das Diphenyldibromäthan und das Diphenyltribromäthan sind beide monoklinisch und es sind die Winkel der Prismenzone bei dem Eintritt eines weiteren Bromatoms unverändert geblieben :

	a : b : c	ac	p : p
$CBr_2HCH(C_6H_5)_2$	: 1·2221 : 1 : 0·42465	105°21·7′	80°38′
$CBr_3CH(C_6H_5)_2$	: 1·2146 : 1 : 0·60483	100°31·0′	79°54·3′,

d. h. in Groth's (2) Ausdrucksweise : es ist die Krystallform des Diphenyltribromäthans das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Diphenyldibromäthan durch den wasserstoffsubstituirenden Einflufs eines Bromatoms. Das Dimonochlorphenyldichloräthylen und das Dimonobromphenyldichloräthylen sind beide rhombisch und isomorph :

(1) Siehe bei aromatischen Verbindungen. — (2) Jahresber. f. 1870, 1.


$CCl_2(C_6H_4Cl)_2$: 0·42456 : 1 : 0·51222


$CCl_2(C_6H_4Br)_2$: 0·42106 : 1 : 0·52060.

Durch die morphotropische Wirkung des Broms auf das Diphenyltrichloräthan durch Wasserstoffsubstitution im Benzolrest entsteht ein rhombischer Körper ohne Erhaltung auffallender Aehnlichkeiten der Krystallwinkel zwischen dem neuen und dem Grundkörper.

Es entstehen also bei Verbindungen von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt immer monokline Körper, wenn die aromatische Kohlenwasserstoffgruppe die ursprünglichen Wasserstoffatome ohne Substitution enthält, während im Aldehyd beliebig viel Wasserstoffatome durch Chlor- oder Bromatome ersetzt sein können, wobei zwischen zwei Körpern, von denen der eine ein Wasserstoffatom mehr als der andere durch einen Salzbildner substituirt enthält, *morphotropische* Beziehungen stattfinden. Enthält dagegen die aromatische Kohlenwasserstoffgruppe Wasserstoffatome durch Chlor- oder Bromatome ersetzt, so resultiren rhombische Körper. Bei analogen Chlor- und Bromverbindungen treten Chlor und Brom an derselben Stelle im Molekül ein und es entstehen isomorphe Verbindungen; Chlor und Brom sind also *isomorphotrop* in Bezug auf jene Verbindungen.

G. Junghann (1) behandelt ein einfaches, auf mathematischem Wege a priori gefundenes Gesetz für die Entwicklung und die Gruppirung der *Krystallzonen,* welches Er an dem an Flächen und Zonen reichen, von G. vom Rath (2) untersuchten *Anorthit* darstellt und prüft. Nach Demselben bilden die drei bis zu den zweiten Abstumpfungen vervollständigten Zonengruppen der drei Hexaïdflächen in ihrer Vereinigung ein Netz, welches als das allgemeine Schema für alle trimetrischen Krystalle angesehen werden könne und alle übrigen Zonen als secundäre in sich schliefse.

(1) Pogg. Ann. 152, 68 bis 95. — (2) Jahresber. f. 1872, 1111.

F. Exner (1) hat die *Lösungsfiguren an Krystallflächen* untersucht. Nach Brewster's (2) Beobachtungen zeigen auch diejenigen von Leydolt (3) und von Hirschwald (4) über Aetzfiguren am Quarz und die von Kobell (5) am Kalkspath deutlich den Zusammenhang derselben mit der Structur, speciell den Anlagerungen der untersuchten Substanz, und Baumhauer (6) ward durch Seine Untersuchung des Zuckers und des doppeltchroms. Kali's bezüglich der Aetzfiguren auf die Vermuthung geführt, daſs letztere auch in einem Zusammenhange mit der Spaltbarkeit stünden. Nach Versuchen von Fabri (7) mit Gyps schreitet die Auflösung am schnellsten in der Richtung des faserigen, am langsamsten in derjenigen des glasigen Bruchs und in den zwischenliegenden Richtungen auch mit mittlerer Geschwindigkeit vor. Exner hat nun nach einem von Kundt Ihm empfohlenen Verfahren die durch einen aufspritzenden Wasserstrahl entstehenden Lösungsfiguren untersucht am tesseralen *Alaun,* tesseralen *Steinsalz,* tesseralen *chlors. Natron,* hexagonalen *unterschwefels. Blei,* rhombischen *Nitroprussidnatrium,* rhombischen *Magnesiumsulfat,* rothen *Blutlaugensalz.* Nach den Beobachtungen ist die Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen auf einer Krystallfläche eine verschiedene und hängt in erster Linie ab von der krystallographischen Werthigkeit der Richtung. Während diese bei der Härte gar nicht in Betracht zu kommen scheint, sondern lediglich die Spaltbarkeit, zeigt sich bei den Lösungsfiguren, wenn überhaupt, so nur ein jedenfalls untergeordneter Einfluſs der Spaltbarkeit auf dieselben.

Heinr. Baumhauer (8) bemerkt hierzu, daſs Er (9) unterdeſs schon zu der bestimmten Ansicht gelangt sei, „daſs die Aetzfiguren ganz unabhängig von den Spaltungsrichtungen der be-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 6 bis 14; Pogg. Ann. **153**, 53. — (2) Phil. Mag. [4] **5**. — (3) Jahresber. f. 1855, 917. — (4) Jahresber. f. 1869, 8. — (5) Jahresber. f. 1868, 2. — (6) Jahresber. f. 1870, 6; siehe auch Jahresber. f. 1871, 2; f. 1872, 2. — (7) Cimento **11**. — (8) Pogg. Ann. **153**, 621. — (9) Pogg. Ann. **145**, 459.

treffenden Krystalle, ja manchmal im Widerspruche mit denselben auftreten."

Heinr. Baumhauer (1) macht weitere (2) Mittheilungen über *Aetzfiguren* an Krystallen. Eine Vergleichung der Aetzeindrücke am *Borax* mit denjenigen auf derselben Fläche des *Diopsids (Augits)* zeigt, dafs beide Körper trotz der äufsern Formgleichheit, hinsichtlich ihrer molekularen Structur einander nicht so nahe stehen, wie es z. B. bei den Doppelsalzen, schwefels. Nickeloxydul-Kali und -Ammoniak (3) der Fall ist. Bei dieser Gelegenheit bemerkt Baumhauer berichtigend, dafs der Eisenvitriol nicht zu der früher (3) aufgeführten Gruppe von isomorphen Körpern mit gleichen Aetzfiguren gehört.

Heinr. Baumhauer (4) hat gefunden, dafs bei dem *hemimorphen Rohrzucker* die linke Seite der Krystalle von der rechten nicht allein durch das einseitige Auftreten von Krystallflächen verschieden ist, sondern dafs selbst die krystallographisch vollkommen gleichen rechten und linken Säulenflächen nicht als physikalisch und chemisch identisch zu betrachten sind, insofern dieselben nach dem Befeuchten mit Wasser und Abtrocknen unter dem Mikroskop von einander verschiedene Aetzfiguren beobachten lassen.

C. Rammelsberg (5) hat die krystallographischen und chemischen Beziehungen natürlicher *Schwefel-, Arsen-* und *Schwefelarsenverbindungen* betrachtet. Es giebt *zwei heteromorphe Reihen* von Mineralverbindungen, deren Glieder entweder blofs aus RS_2 oder aus R_mAs_n oder aus einer Mischung beider bestehen. Man könnte sie die *Pyrit-* und die *Markasitreihe* nennen nach den beiden ausgezeichneten Gliedern, dem Eisenkies oder Pyrit und dem Speerkies oder Markasit. Diejenigen Arsenverbindungen, in welchen R ausschliefslich Eisen, seltener Eisen und Kobalt (Ni) ist, kennt man nur in der zweigliedrigen Form oder in der Markasitreihe; sie umfassen die Körper, welche die

(1) Pogg. Ann. **153**, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 6; f. 1871, 2; f. 1872, 2. — (3) Jahresber. f. 1872, 3. — (4) Pogg. Ann. **151**, 510. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 152.

Mineralogen *Arsenikeisen* und *Arsenikkies* nennen. Die sehr zahlreichen Mischungen aber, in welchen R Kobalt, Nickel, Eisen ist, fallen in beide Reihen und die Mineralnamen *Weifsnickelkies* und *Speiskobalt* sind bisher unterschiedlos für beide gebraucht worden, so lange sie keinen oder wenig Schwefel enthalten, während die schwefelreichen Glieder besonders bezeichnet werden, die regulären als Kobaltglanz und Nickelglanz, die zweigliedrigen als Wolfachit. Bei den Nickelverbindungen geht die Heteromorphie noch einen Schritt weiter, denn man kennt schwefelfreie und schwefelarme auch in der sechsgliedrigen Form des Arsens oder Antimons. Es sind *Rothnickelkies* und *Antimonnickel*, in welchen m : n = 1 : 1 ist.

Nach A. E. Nordenskiöld (1) ist der *Einfluſs des Krystallwassers auf die Krystallform* viel geringer als gewöhnlich angenommen wird. Ueberhaupt hat man bei vielen Körpern einen Kernbestandtheil zu unterscheiden von einem Additionsbestandtheil, welcher die Krystallform der Verbindung wenig beeinfluſst, und zwar wahrscheinlich weil er den Kernmolekülen gleichförmig zwischengelagert ist. So sei in der Feldspathgruppe Anorthit der Kernbestandtheil, Kieselsäure der additionelle. In dem besonderen Fall der Verbindungen mit Krystallwasser seien ohne Rücksicht auf die Menge von Additions- oder Krystallwasser solche Krystalle, die denselben Kernbestandtheil haben, in der Regel homoiomorph, wie z. B. folgende Sulfate :

Na_2SO_4	rhomb.	$\overline{p^1/_2}$	b : c : a = 1 : 1·267 : 1·6905
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$	monokl.	+ p, — 3 p	a : b : c = 1 : 1·2688 : 1·6974
$CaSO_4$	rhomb.	2 p	b : a : c = 1 : 3·3122 : 1·4048
$CaSO_4 + 2\,H_2O$	monokl.	+ p, — 2 p	b : a : c = 1 : 1·2411 : 1·4134.

C. Friedel (2) behandelt die Beziehungen zwischen *thermoëlektrischem Verhalten* und *Krystallform* und kommt mit Bezugnahme auf die Abhandlung von G. Rose (3) zu dem Schluſs, daſs die geneigtflächige Hemiëdrie als verknüpft betrachtet werden darf mit der Thermoëlektricität beim Pyrit und Kobaltglanz,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 475 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 78, 508. — (3) Jahresber. f. 1870, 7.

dafs aber diese von Ihm zuerst ausgesprochene Annahme eines krystallographischen Beweises nicht fähig sei. Es widerspreche sich die Annahme, dafs die positiven und negativen Varietäten dem rechten und linken Hemiëder entsprächen, welche sich im Falle der parallelflächigen Hemiëdrie durch nichts von einander unterscheiden.

Lecoq de Boisbaudran (1) versucht eine Theorie der Bildung *secundärer Krystallflächen.*

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

A. Ledieu (2) theilt allgemeine Betrachtungen mit zur *mechanischen Erklärung* der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper. — Wurtz (3) bemerkt, dafs zuerst Dumas (4) die chemischen Moleküle mit den Planetensystemen verglichen habe.

J. A. Groshans (5) hat Seine (6) Betrachtungen über die *Natur der Elemente* fortgesetzt.

D. Mendelejeff (7) weist darauf hin, dafs die Betrachtungen von Groshans (8) über die *Elemente* auf keiner sicheren Grundlage beruhen.

E. Reichardt (9) giebt eine Zusammenstellung der *Aequivalentzahlen* und neuen *Atomgewichte* der Elemente, wie solche den seitherigen Jahresberichten bis zu diesem Jahrgang vorgedruckt war, und leitet dieselbe ein durch eine geschichtliche Darlegung des Ursprungs und der Bedeutung der betreffenden Zahlen.

(1) Compt. rend. 79, 866. — (2) Compt. rend. 78, 1345 bis 1351; 1396 bis 1400. — (3) Compt. rend. 78, 1400. — (4) Ann. chim. phys. 1840, 72, 113. — (5) Arch. néerland. 1873, 8, 41; 1874, 9, 193. — (6) Jahresber. f. 1872, 6; f. 1873, 10. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 128 (Corresp.). — (8) Jahresber. f. 1872, 6; f. 1873, 10. — (9) Arch. pharm. [3] 4, 1.

P. J. van Kerckhoff (1) bespricht die *Werthigkeit der Elemente*. Nachdem Derselbe darauf hingewiesen hat, dafs die Verschiedenheit der Meinungen über Constanz oder Veränderlichkeit der Werthigkeit zum Theil auf einer verschiedenen Begriffsbestimmung von Werthigkeit beruht, wie diefs z. B. auch schon von Alex. Naumann (2) ausgeführt worden ist, findet Er die Werthigkeit der Atome abhängig : 1) von der Natur der damit vereinigten Atome; 2) von der Temperatur; 3) von den relativen Mengen, und erläutert diese Ansicht an Beispielen.

V. Meyer und M. Lecco (3) haben zur Entscheidung der Frage, ob der Salmiak und die ihm analogen Verbindungen als Derivate des *fünfwerthigen Stickstoffs* oder als *Molekularverbindungen* zu betrachten sind, Versuche begonnen, über welche nach deren Vollendung näherer Bericht folgen soll.

H. Baumhauer (4) stellt Berechnungen an über die *Verdichtung* bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen.

H. Schröder (5) hat Seine (6) Betrachtungen der *Volumconstitution fester Körper* auf die *Oxyde* ausgedehnt. Derselbe spricht u. a. das Resultat aus : Im regulären Oxydul, Oxyd und Oxyduloxyd ist das gleiche Volum Sauerstoff stets mit einem gleichen Volum Eisen, aber mit verschiedenen Gewichten Eisen verbunden. Weiter behandelt Schröder (7) den Isosterismus (isoster = von gleichem Volum) entsprechender Seleniate und Chromate, von NH_3 und NH_4, von CrO_3 und CrO_4, von WO_3 und WO_4, Kaliumdichromat und -Trichromat, das Normalvolum des Chlors, den Isosterismus der Chloride der Metalle der Magnesiumreihe und des Sublimats, das Normalvolum des Broms.

(1) Arch. néerland. 1874, **9**, 178. — (2) „Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen" (Heidelberg bei Carl Winter, 1872) S. 15; auch in „Allgem. u. phys. Chemie" von Alex. Naumann (Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl., I, **1**) 78. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1747 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1681. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 452 bis 460. — (6) Jahresber. f. 1873, 13. — (7) Ann. Chem. Pharm. **172**, 278; **173**, 71; **174**, 249.

Derselbe (1) betrachtet ferner den Isosterismus entsprechender Ammonium- und Thalliumverbindungen, den Isomorphismus und Isosterismus der Kohlensäure und der Salpetersäure, Antimonsilberblende und Kalkspath, Bournonit und Aragonit, Stephanit und Polybasit, regulären Silberglanz und Polyargyrit.

O. Pettersson (2) hat Untersuchungen über die *Molekularvolume* einiger Reihen *von isomorphen Salzen* veröffentlicht. Bei der Bestimmung der spec. Gew. wurde die im Anhängen der Luft an der festen Substanz beim Wägen in Benzin begründete Fehlerquelle durch Anwendung der Luftpumpe thunlichst beseitigt. Die untersuchten Salze waren die verschiedenen *Alaune* (mit sämmtlichen Alkalimetallen, Fe_2, Al_2, Cr_2, Schwefel- und Selensäure), dann die einfachen schwefels. und selens. Salze der Alkalien, des Eisen- und Aluminiumoxyds und einiger der schweren Metalloxyde, endlich einige Platindoppelsalze. Aus den gefundenen Zahlenwerthen ergeben sich auch die folgenden Schlüsse: Die Alaunarten der Selensäure haben (den Natronalaun ausgenommen) durchgehends gröſsere Aequivalentvolume als die schwefelsauren mit von 11·1 bis 14·4 schwankenden Unterschieden der analogen Glieder. Mit Ausnahme des Natronselensäurealauns (267·2) liegen die Aequivalentvolume sämmtlicher untersuchten Alaune zwischen den Zahlen 270 und 298 (bei den schwefels. 270·8 bis 284·6, bei den selens. 284·0 bis 297·8). Für das Krystallwasser läſst sich in mehreren schwefels. Salzen dasselbe Volum (etwa 7·1 condensirt statt ursprünglich 9) herleiten.

F. W. Clarke (3) kommt durch Vergleichung der Molekularvolume von Salzen und Basen einerseits in wasserfreiem Zustand und andererseits in ihrer Verbindung mit Krystallwasser bezüglich des *Molekularvolums des Krystallwassers* zu dem Schluſs, daſs wenn Wasser bei der Vereinigung mit einer wasserfreien Substanz zu Krystallwasser wird, das Wasser die ganze erfolgende Condensation erleidet. Vereinigt es sich dagegen als

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 676 u. 898. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 477 (Corresp.) aus Nova Acta doc. Soc. Ups. Ser. III (in deutscher Sprache). — (3) Sill. Am. J. [3] 8, 428.

Constitutionswasser, so vertheilt sich die Condensation durch das Molekül.

Nach R. Mallet (1) ist mit Ausnahme des Wismuths die Behauptung einer Volumzunahme verschiedener Körper beim Uebergang aus dem flüssigen Zustand in den festen durch Abkühlung eine irrige. Derselbe fand das spec. Gew. des kalten *Gußeisens* zu 7·170, des geschmolzenen nur zu 6·650 und schreibt das Schwimmen von Gußeisenstücken auf geschmolzenem Gußeisen anderen Ursachen zu, wie ja auch Blei vom spec. Gew. 11·361 bei 70° F. auf geschmolzenem Blei derselben Art, dessen Dichte sich zu 11·07 berechnet, schwimmen kann.

E. Sonstadt (2) bestimmt das *specifische Gewicht fester Körper* durch Einbringen in verschieden stark verdünnte Flüssigkeiten von bekannter Dichte, bis der Körper darin weder sinkt noch steigt. Für Proben von Kaliumchlorid und Kalialaun wurde Aethyljodid angewandt, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war; für Kaliumsulfat und manche Mineralien eine wässerige Lösung von reinem Kaliumjodid und reinem Quecksilberjodid. Vielleicht lasse sich die letztere Flüssigkeit auch benutzen zur Scheidung von Diamantstaub oder kleinen Diamanten und anderen Edelsteinen von Quarzsand.

Aug. Piccini (3) hat ein *Napfaräometer* mit arbiträrer Scale beschrieben, welches erlaubt die *Dichte von sowohl flüssigen als festen Körpern* zu bestimmen, ganz unabhängig von jeglicher Volum- oder Gewichtsbestimmung und von der Einsenkungsflüssigkeit.

Nach H. Schiff (4) besteht die einfachste und bequemste Vorrichtung, um *Dichten von Flüssigkeiten* mit geringen Substanzmengen zu bestimmen, in einer genau gearbeiteten geringhaltigen *Pipette*, welche behufs des Wägens und zum Schutz gegen Verdampfung mittelst Korks in einen leichten Reagenscylinder mit Fuß eingepaßt ist.

(1) Chem. News **29**, 269; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 366. — (2) Chem. News **29**, 127. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1640 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1641 (Anmerk.).

Croullebois (1) benutzt zur *Dampfdichtebestimmung*, insbesondere für den flüssigen Phosphorwasserstoff, einen Ballon von 1·5 l Inhalt, der in eine calibrirte 1·2 m lange Röhre von 0·02 m Durchmesser ausläuft. Dieser Apparat mufs mit 25 kg Quecksilber gefüllt und in einen tiefen Napf umgedreht eingesenkt werden. Die Dichte des Dampfs der eingeführten Flüssigkeit läfst sich durch verschieden tiefes Einsenken der Röhre bei verschiedenen Spannungen bestimmen. — H. Sainte-Claire Deville (2) kann keine Vorzüge dieses Verfahrens vor demjenigen von Gay-Lussac finden, von dem es im Princip nicht wesentlich verschieden sei. — Croullebois (3) sucht die Vorwürfe Deville's zu widerlegen.

Dumas (4) erwähnt ein Verfahren der *Dampfdichtebestimmung von* Dulong für Körper, welche das Quecksilber angreifen, wie das Jod, oder einen höheren Siedepunkt haben als dieses Metall. Ein Ballon von bekanntem Rauminhalt, welcher eine kleine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz enthielt, wurde in ein Bad von bekannter Temperatur eingetaucht, und stand mittels einer sehr engen Capillarröhre mit einer in Quecksilber gesenkten Barometerröhre in Verbindung. Nach Versicherungen von Dulong fand dabei eine Condensation des Dampfs in der Capillarröhre nicht statt. Der Versuch ist rasch ausführbar, da nur der Druck abzulesen ist.

L. Bleekrode (5) beschreibt einen Apparat zur Demonstration sämmtlicher Eigenschaften der *Dämpfe* in grofsem Maasstabe. Es besteht derselbe im Wesentlichen aus einem kupfernen Dampfkessel, welcher von einem eisernen Mantel getragen wird und auf dessen Deckel eine Menge von Hilfsapparaten (wie ein Sicherheitsventil, eine mit Quecksilber gefüllte Röhre für das einzutauchende Thermometer, ein Metallmanometer, ein Manometer mit comprimirter Luft) angebracht sind.

M. Avenarius (6) theilt in einer Abhandlung über *innere*

(1) Compt. rend. **78**, 496. — (2) Compt. rend. **78**, 534. — (3) Compt. rend. **78**, 805. — (4) Compt. rend. **78**, 586. — (5) Pogg. Ann. **152**, 634. — (6) Pogg. Ann. **151**, 303 bis 316.

latente Wärme Beobachtungen mit, wonach die *Temperatur der vollständigen Verflüchtigung einer Flüssigkeit in hermetisch verschlossenem Raume* unabhängig ist von diesem Raume und also auch vom Druck, welchem die Flüssigkeit unterworfen ist. In nachfolgender Tabelle gibt die Columne a die unmittelbar beobbachteten Temperaturen der Verflüchtigung der nebenbenannten Flüssigkeiten, Columne b die wegen Abkühlung der Quecksilbersäule corrigirten und Columne c die auf das Luftthermometer bezogenen Temperaturen dieser Verflüchtigung ;

	a	b	c
Schwefelkohlenstoff	195·1	198·9	196·2
Aether	274·6	288·1	276·1
Chlorkohlenstoff	287·1	300·1	292·5
Aceton	244·2	250·8	246·1.

Ferner kommt Avenarius zu dem Schlufs, dafs diese beobachteten Temperaturen im vollsten Einklange stehen mit dem auf Grund der empirischen Formeln für innere latente Wärme berechneten.

D. Gernez (1) hat die *Verdampfung von Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunkts* untersucht. Zur Erreichung der Ueberhitzung wurden die als Siedegefäfse dienenden Glasröhren mit warmer Kalilauge, dann eindutzendmal mit destillirtem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen und unter Erhitzen in der Gasflamme getrocknet. Aus der zu überhitzenden Flüssigkeit wurden die aufgelösten Gase durch einen Strom von Dampfblasen ausgetrieben. Endlich wurde in einem Bade erhitzt, zur Vermeidung beträchtlicher Temperaturunterschiede an verschiedenen Wandstellen, und zwar stand das Niveau der zu erhitzenden Flüssigkeit tiefer als das des Wasserbades, so dafs sich im oberen leeren Theil des Glasrohres keine Dämpfe wieder verdichten und zurückfliefsen konnten. Auf diese Weise zeigten sich bedeutende Siedeverzüge am Alkohol, Benzin, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Wasser, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether. Die drei letzten ertrugen leicht eine Temperatur von

(1) Compt. rend. 78, 1848; Instit. 1874, 286.

100° ohne bei gewöhnlichem Luftdruck zu sieden. Die Temperatur der verdampfenden überhitzten Flüssigkeit liegt im Allgemeinen unterhalb derjenigen des Heizbades. So war in einer Röhre von 15 mm Durchmesser die Temperatur von Schwefelkohlenstoff 55·5°, während die äußere beständig auf 60° erhalten wurde. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist constant, indem in gleichen Zeiten das Flüssigkeitsniveau um gleich viel sinkt. Dieselbe $\frac{h}{t}$ nimmt aber rasch zu durch Verringerung des Röhrendurchmessers, wie folgende bei 100° ausgeführte Versuche an Holzgeist vom Siedepunkt 66·5° bei gewöhnlichem Luftdruck zeigen :

Röhrendurchmesser in mm :	15	5	3	2	1	0·35	0·2
Verdampfungsgeschwindigkeit $\frac{h}{t}$:	1	2·2	2·7	3·6	10	21·9	30.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist besonders für weitere Röhren nicht streng proportional dem Ueberschuſs der Maximalspannung bei der Flüssigkeitstemperatur über den Luftdruck.

C. Decharme (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Kältewirkungen durch Capillarität verbunden mit Verdunstung* ausführlich mitgetheilt unter Beigabe von Zeichnungen, welche die schlagende Aehnlichkeit mehrerer Formen des natürlichen Reifs mit den durch die Verdunstung gewisser sehr flüchtiger Flüssigkeiten auf porösem Papier an freier Luft entstehenden baumartigen Figuren und somit den wässerigen Ursprung der letzteren, des künstlichen Reifs, weiter darthun.

Alex. Naumann (3) hat zur *Erklärung von Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper* nachfolgende Darlegung gegeben : Die Vergleichung der Eigenschaften der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen führt zur Auffassung des Flüssigkeitsmoleküls als einer Gruppe einer gröſseren Zahl von Gasmolekülen. Beim Uebergang in den Gaszustand findet eine Spaltung der complicirteren Flüssigkeitsmoleküle in die einfachen

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 236 bis 267. — (2) Jahresber. f. 1873, 22; Compt. rend. 1874, **78**, 696. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 173.

Gasmoleküle statt. Je höher unter sonst gleichen Umständen der Siedepunkt liegt, auf ein um so stärkeres Aneinanderhaften der ein Flüssigkeitsmolekül zusammensetzenden Gasmoleküle ist zurückzuschliefsen. Nach den allgemeinen Gesetzen der Anziehung werden die einzelnen Gasmoleküle in dem Flüssigkeitsmolekül ihrer Trennung einen um so gröfseren Widerstand leisten, je mehr unter sonst gleichen Bedingungen ihre Massen einander genähert sind. Möglichst vergleichbare Verhältnisse finden sich bei *metameren Körpern*, welche ja aus den nämlichen Elementatomen, nur in verschiedener Anordnung bestehen, zumal wenn durch Zusammensetzung derselben aus nur wenigen Elementen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, der störende Einflufs der verschiedenen Qualität der Atome herabgedrückt ist, oder sich durch gleichen chemischen Charakter eine übereinstimmende Bindung auch vorhandener Sauerstoffatome kundgiebt. Die einfach kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle ermöglicht beim Aneinanderlagern eine umfassendere Berührung der letzteren, als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppirung. Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppirung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmolküls aneinander haften, um so niedriger wird der Siedepunkt liegen. Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt. Nachstehend sind als leicht zu vermehrende Belege solche metamere Verbindungen verglichen, bei welchen die gröfsere Zahl von bald in einfacher bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet.

		Siedepunkt
Pentane C_5H_{12}	normales Pentan	38°
	Amylwasserstoff	30°
	Tetramethylmethan	9·5°

		Siedepunkt
Hexane C_6H_{14}	normales Hexan	70°
	Aethylbutyl	62°
	Diisopropyl	58°
	Trimethyläthylmethan	43 bis 48°
Alkohole $C_4H_{10}O$	normaler Butylalkohol	116°
	Gährungsbutylalkohol	109°
	secundärer Butylalkohol	99°
	tertiärer Butylalkohol	82·5°
Säuren $C_5H_{10}O_2$	normale Valeriansäure	185°
	gewöhnliche Valeriansäure	175°
	Trimethylessigsäure	161°
Aldehyde $C_5H_{10}O$	normaler Amylaldehyd	102°
	gewöhnlicher Amylaldehyd	92°
Ketone $C_5H_{10}O$	Methylpropylketon	99 bis 105°
	Methylpseudopropylketon	93·5°

Alex. Naumann (1) drückt den *Einfluſs der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt* in folgendem Satze aus : Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischem Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt. Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür ausreichende Belege :

			Siedepunkt
Normale Alkohole	$C_4H_{10}O$	normaler primärer Butylalkohol	116°
		normaler secundärer Butylalkohol	99°
	$C_5H_{12}O$	normaler primärer Amylalkohol	137°
		norm. secund. Amylalkohol, Methylpropylcarbinol	120 bis 123°
	$C_6H_{14}O$	normaler primärer Hexylalkohol	150 bis 156·6°
		norm. secund. Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol	140 bis 142°
Isoalkohole	$C_5H_{12}O$	Gährungsamylalkohol	128 bis 132°
		Methylpseudopropylcarbinol	104 bis 108°
		Dimethyläthylcarbinol	98·5 bis 102°
Gemischte normale Aether	$C_4H_{10}O$	Methylpropyläther	49 bis 52°
		Diäthyläther	35·5°
	$C_6H_{14}O$	Aethylbutyläther	91·7°
		Dipropyläther	85 bis 86°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 206.

			Siedepunkt
Gemischte Isoäther	$C_6H_{14}O$	Methylisoamyläther	92°
		Aethylisobutyläther	78 bis 80°
Zusammengesetzte Aether	$C_5H_{10}O_2$	Essigsäure-Propyläther	101·98°
		Propionsäure-Aethyläther	98·80°
	$C_6H_{12}O_2$	Essigsäure-Butyläther	124·30°
		Propionsäure-Propyläther	122·44°
		Buttersäure-Aethyläther	121·07°
	$C_7H_{14}O_2$	Propionsäure-Butyläther	145·99°
		Buttersäure-Propyläther	143·42°.

Der Grund der ausgesprochenen und in den vorstehenden Beispielen veranschaulichten Regelmäfsigkeit läfst sich darin finden, dafs bei der Gruppirung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen und die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen, in gröfsere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffs nach aufsen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküls mit dem Sauerstoff des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, dafs die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome.

C. Graebe (1) hat bemerkt, dafs der *Siedepunktsunterschied zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen*, welche letztere 2 At. Wasserstoff weniger als die ersteren und die Phenylgruppen in directer Verbindung enthalten, ungefähr 40 bis 41° beträgt, welche Regelmäfsigkeit sich in einzelnen Fällen zu Gunsten einer bestimmten Formel oder zur Vorausbestimmung des ungefähren Siedepunkts benutzen läfst :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1629.

			Siedepunkt
1.	Phenyläther	$(C_6H_5)_2O$	246°
2.	Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2CH_2$	261 bis 262
3.	Schwefelphenyl	$(C_6H_5)_2S$	292·5
4.	Benzophenon	$(C_6H_5)_2CO$	295
5.	Stilben	$(C_6H_5)_2C_2H_2$	306 bis 307
6.	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310
1.	Diphenylenoxyd	$(H_4C_6-C_6H_4)O$	287 bis 288
2.	Diphenylenmethan	$(H_4C_6-C_6H_4)CH_2$	300 bis 304
3.	Diphenylensulfid	$(H_4C_6-C_6H_4)S$	332 bis 333
4.	Diphenylenketon	$(H_4C_6-C_6H_4)CO$	336 bis 338
5.	Phenanthren	$(H_4C_6-C_6H_4)C_2H_2$	340
6.	Carbazol	$(H_4C_6-C_6H_4)NH$	354.

J. A. Le Bel und A. Henninger (1) beschreiben eine durch eine Abbildung veranschaulichte *Vorrichtung zur fractionirten Destillation*, welche so viel wie möglich den Dephlegmatoren der Industrie nachgebildet ist. Dieselbe scheint Ihnen vollkommener zu sein als der Apparat Linnemann's (2); sie kann leicht gereinigt werden, gestattet eine continuirliche Destillation und ergiebt eine raschere Scheidung der Flüssigkeiten.

W. Crookes (3) hatte eine Verringerung des Gewichts beobachtet, wenn auf der Vacuum-Waage Substanzen von höherer Temperatur als derjenigen der umgebenden Luft und der Gewichte gewogen wurden. Derselbe führt ältere einschlägige Beobachtungen auf und beschreibt eigene Versuche, wonach die fragliche Wirkung auf schwere Massen der Wärme und nicht Luftströmungen oder einer anderen bekannten Kraftform zuzuschreiben sei. — O. Reynolds (4) beschreibt, in einer Abhandlung über die *durch Verdampfung von und Condensation auf einer Fläche verursachten Kräfte*, Versuche, wonach die von verschiedenen Gelehrten und insbesondere von Crookes (3) unter gewissen Umständen beobachtete Abstofsung von Körpern durch heifse Körper und Anziehung durch kalte in der Wirkung von Verdampfung und Condensation beruhen und auf die mit

(1) Compt. rend. 79, 480; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1084. — (2) Jahresber. f. 1871, 40. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 22, 37. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 22, 401 bis 407.

grofser Geschwindigkeit stattfindenden Bewegungen der einzelnen Gasmoleküle zurückzuführen sind.

J. Thomson (1) entwickelt Beziehungen zwischen dem *gasigen, flüssigen und festen Zustand des Wassers,* deren Resultate Er mit den Versuchsergebnissen Regnault's (2) vergleicht. — A. W. Rücker (3) stellt ebenfalls Betrachtungen an über Verhalten und Eigenschaften des *Wassers* in seinen verschiedenen Zuständen.

E. Budde (4) hat die *Abweichungen* der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, *vom* Mariotte'schen *Gesetz* zum Gegenstand erklärender Betrachtungen gemacht. Bezeichnet v das Volum eines Gases, p seinen Druck, so sollte bei unveränderlicher Temperatur nach Mariotte pv = const. sein; in Wirklichkeit ist aber pv = const. + φ (p), wo φ das Symbol einer noch nicht näher bekannten Function ist. Diese Function kann positiv oder negativ sein; ist sie für ein Gas positiv, so werde dasselbe positiv abweichend, im entgegengesetzten Falle negativ abweichend genannt. Regnault (5) erkannte, dafs der Wasserstoff eine positive, alle anderen Gase eine negative Abweichung zeigen; Seine Ergebnisse gelten für einen Druck bis zu 30 atm und eine Temperatur von nahe 4°. Nach den Versuchen von Natterer (6) verwandelt sich die negative Abweichung von Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd bei sehr hohem Druck in eine positive, welche schliefslich sogar stärker wird als diejenige des Wasserstoffs, übrigens auch bei diesem einen enorm hohen Grad erreicht. Einem Druck von 2·790 atm entspricht eine Verdichtung

	von Wasserstoff	Stickstoff	Luft	Kohlenoxyd
auf	$^1/_{1008}$	$^1/_{705}$	$^1/_{726}$	$^1/_{727}$.

Es läfst sich nun aus der Krönig-Clausius'schen Gastheorie für die positiven Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz eine einfache Erklärung geben, deren Consequenzen mit diesem

(1) Lond. R. Soc. Proc. 22, 27 bis 36. — (2) Mém. de l'académ. 1847. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 22, 451. — (4) J. pr. Chem. [2] 9, 30 bis 47. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 136. — (6) Jahresber. f. 1851, 59; f. 1854, 87.

Verhalten in auffallender Weise zusammentreffen. Man kennt die Bedingungen für die vollkommene Gasicität, welche Clausius festgesetzt hat: Verschwinden der anziehenden Kräfte, die zwischen den Molekülen thätig sind, Verschwinden des Radius der Wirkungssphären gegen die mittleren Bahnlängen der Moleküle, Verschwinden der Zeit, welche zu einem Stofs gebraucht wird, gegen die Zeit der freien Bewegung eines Moleküls. Die letzte Bedingung schliefst die andere mit ein, dafs das Stück der Bahn, auf dem ein Molekül der abstofsenden Wirkung eines anderen ausgesetzt ist, gegen die Bahnlänge der freien Bewegung verschwinde. Bei einem realen Gas sind nun zunächst die Anziehungen der Moleküle nicht völlig aufgehoben, und man ist allgemein darüber einig, dafs eben den Anziehungsresten die gewöhnlichen, negativen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zuzuschreiben seien. Man hat sich sogar daran gewöhnt, die Vollkommenheit eines Gases nach ihnen allein zu beurtheilen, und hat demgemäfs den Wasserstoff hier und da ein „mehr als vollkommenes" Gas nennen und sein Verhalten als widersinnig in Zweifel ziehen wollen. Wenn aber die durch Anziehung hervorgebrachten Unvollkommenheiten in einem Körper bis auf die letzte wehrnehmbare Spur verschwinden, so bleiben immer noch zwei Ursachen übrig, die eine merkliche Abweichung desselben vom Mariotte'schen Gesetz bedingen können. Erstens nämlich wird der Radius der Sphäre, innerhalb deren jedes Molekül elastisch abstofsend wirkt, eine wenn auch geringe Gröfse s haben, zweitens kann die Zeit eines Stofses und die Tiefe, bis zu der die Elasticität der Moleküle nachgiebt, gegen die Zeit und die mittlere Länge der freien Bewegung einen kleinen Betrag von der Ordnung ζ aufweisen. Nach den Betrachtungen, welche Clausius über die Art des Abprallens angestellt hat, kann man sich die Moleküle so vorstellen, als ob jedes derselben einen Raum vom mittleren Radius δ, dessen Centrum sein Schwerpunkt ist, durch abstofsende Kräfte sperrte. Eine Kugel vom Radius $2\,\delta$ nennt Clausius die Wirkungssphäre des Moleküls; die Kugel vom Radius δ soll hier seine Elasticitätssphäre genannt werden. Man kann die Moleküle für die Be-

trachtung ersetzen durch elastische Kugeln von der Gröſse der Elasticitätssphären. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daſs die abstoſsenden Kräfte, welche das Abprallen verursachen, bei steigender Annäherung der Moleküle sehr rasch wachsen, daſs also die Elasticitätssphären als *hart* elastisch zu betrachten seien. Demnach wäre ζ gegen s eine kleine Gröſse, und von den beiden zuletzt genannten Abweichungen würde sich die erste vorwiegend geltend machen. Jedenfalls darf man voraussetzen, daſs bei constanter Temperatur die Elasticität der Moleküle durch die Zahl der Stöſse, welche in der Zeiteinheit stattfinden, nicht geändert werde; so lange also die Bahnlängen hinreichend groſs sind, darf man die Elasticitätssphären bei constanter Temperatur als incompressible Räume von unveränderlicher Gröſse behandeln. Wird demnach der Druck eines Gases variirt, so trifft die Volumänderung nur die leeren Räume zwischen den Elasticitätssphären; diese selbst füllen einen constanten Raum k. Für ein Gas, in welchem kein anderer Grund der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz vorhanden ist, erhalten wir demnach, wenn v_1 sein Volum beim Drucke 1 bezeichnet:

$$v = k + \frac{v_1 - k}{p}$$

oder, wenn man α statt $v_1 - k$ schreibt:

$$vp = \alpha + kp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Lege man nun vorläufig die Hypothese zu Grunde: Im *Wasserstoff* verschwinden die Anziehungen der Moleküle so vollkommen, daſs sie bei der Discussion der Regnault'schen Beobachtungen ganz auſser Acht gelassen werden können. Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz, welche das Gas zeigt, rühren davon her, daſs die Elasticitätssphären seiner Moleküle gegen den Raum, den es im Ganzen einnimmt, eine nicht ganz unmerkliche Gröſse haben; so ist k der Raum, den die Elasticitätssphären in einem gegebenen Wasserstoffquantum füllen, a der leere Raum, welcher bei 4° und 1 m Druck zwischen ihnen enthalten ist. $\frac{k}{a}$ findet sich aus Regnault's Versuchen im Mittel

zu 0·0007, das heifst also: Bei 4° und 1 m Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 von dem Volum, welches leer zwischen ihnen enthalten ist; oder, da $\frac{0\cdot0007}{1\cdot0007}$ merklich gleich 0·0007 ist, *bei 4° und 1 m Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 vom scheinbaren Volum desselben.* Wie oben bemerkt, ist der Radius einer Clausius'schen Wirkungssphäre das Doppelte vom Radius unserer Elasticitätssphären; das Volum, welches die Wirkungssphären füllen, ist demnach das 8fache von dem der Elasticitätssphären. Es hat nun Clausius den Satz bewiesen, dafs der Radius der Wirkungssphären sich zur mittleren Weglänge der Moleküle verhält, wie der Raum, den die Wirkungssphären füllen, zu dem Raum, den das Gas im Ganzen einnimmt. Bezeichnet also l die mittlere Weglänge der Wassserstoffmoleküle, so ist $\frac{2\delta}{l} = \frac{8\mathrm{k}}{\mathrm{v}}$, $\frac{\delta}{l} = \frac{4\mathrm{k}}{\mathrm{v}}$, und das Verhalten des Wasserstoffs läfst sich auch reduciren auf den Satz: *In Wasserstoff von 4° und 1 m Druck beträgt die mittlere Weglänge der Moleküle das 358-fache vom Radius der Elasticitätssphären.* Man könnte in dem obigen Annäherungswerth von k noch etwas Unwahrscheinliches finden. Aus demselben ergiebt sich nämlich durch eine sehr einfache Rechnung, dafs bei 4° und 1 atm Druck der *mittlere Abstand* der Moleküle im Wasserstoff etwa das 20fache vom Radius der Elasticitätssphären beträgt. Man ist aber gewohnt — mit wie viel Grund, mag dahin gestellt sein — sich die Abstände der Moleküle als sehr grofs gegen „deren Dimensionen" vorzustellen. Was nun unter „Dimensionen der Moleküle" zu verstehen sei, ist schwer zu sagen, wenn man sich nicht darunter die Elasticitätssphären derselben oder etwas Aehnliches denken will; die Zahl 20 könnte demnach etwas klein erscheinen. Aber einerseits ist sie grofs genug, um den Bedingungen der Gasicität annähernd zu genügen — das zeigt eben obige ganze Rechnung, insbesondere die Gleichung (1) auf S. 22; andererseits kommen ihr die Versuche von Natterer direct zu Hülfe. Denn aus diesen ergiebt sich: wenn man Wasserstoff von 1 atm auf $^1/_{1000}$

seines Volums bringt, bleibt vom Mariotte'schen Gesetz in demselben nichts Merkliches mehr übrig; und daraus folgt: wenn man die mittleren Abstände der Wasserstoffmoleküle bei 1 atm auf $^1/_{10}$ verkleinert, werden sie Gröfsen von gleicher Ordnung mit den Dimensionen, auf welche die specifischen Kräfte der Moleküle wirksam sind. — Jedes der Zahlenpaare, welche Natterer für p und $\frac{1}{v}$ giebt, kann man mit dem Anfangsdatum combiniren, welches lautet: Das Volum beim Druck einer Atmosphäre ist = 1 gesetzt, und man kann daraus für jedes Zahlenpaar den Werth von $\frac{k}{a}$ berechnen. So erhält man folgende Tabelle:

p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
2790	1008	0·00083	1292	718	0·00081
2689	998	0·00088	1259	708	0·00081
2594	988	0·00082	1226	698	0·00081
2505	978	0·00082	1194	688	0·00080
2483	968	0·00082	1164	678	0·00081
2347	958	0·00081	1134	668	0·00081
2277	948	0·00081	1104	658	0·00081
2213	938	0·00081	1074	648	0·00080
2154	928	0·00081	1044	638	0·00080
2098	918	0·00081	1015	628	0·00080
2044	908	0·00081	986	618	0·00079
1995	898	0·00081	958	608	0·00079
1948	888	0·00081	930	598	0·00079
1904	878	0·00081	903	588	0·00078
1862	868	0·00081	876	578	0·00077
1821	858	0·00081	850	568	0·00077
1781	848	0·00081	824	558	0·00076
1741	838	0·00081	799	548	0·00075
1701	828	0·00081	775	538	0·00075
1662	818	0·00082	751	528	0·00075
1623	808	0·00082	728	518	0·00073
1584	798	0·00082	706	508	0·00073
1546	788	0·00081	685	498	0·00072
1508	778	0·00082	665	488	0·00072
1471	768	0·00082	646	478	0·00072
1434	758	0·00081	627	468	0·00071
1398	748	0·00080	608	458	0·00071
1362	738	0·00082	590	448	0·00071
1326	728	0·00082	573	438	0·00071

p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
556	428	0·00071	287	248	0·00072
539	418	0·00071	274	238	0·00073
522	408	0·00070	261	228	0·00073
505	398	0·00070	248	218	0·00069
488	388	0·00069	235	208	0·00073
471	378	0·00069	222	198	0·00072
454	368	0·00068	209	188	0·00071
438	358	0·00067	196	178	0·00068
423	348	0·00067	183	168	0·00065
408	338	0·00067	170	158	0·00059
393	328	0·00067	158	148	0·00057
379	318	0·00067	146	138	0·00053
365	308	0·00067	134	128	0·00046
352	298	0·00068	123	118	0·00046
339	288	0·00068	111	108	0·00038
326	278	0·00070	100	98	0·00027
313	268	0·00071	89	88	0·00017
300	258	0·00072	78	78	0·00000

Natterer's Druckeinheit ist die Atmosphäre; die obigen Werthe von $\frac{k}{a}$ sind durch Division mit 0·760 auf 1 m als Einheit reducirt. Die Versuchstemperatur hat Natterer nicht angegeben; ebenso geht aus Seinem Bericht hervor, daſs Er die Differenz zwischen dem augenblicklichen Barometerstand und 0·760 m als eine zu vernachlässigende Gröſse betrachtet hat. Es bleibt daher Nichts übrig, als Seine Resultate, so wie sie da sind, mit denen Regnault's zu vergleichen. Die Uebereinstimmung ist immer noch eine merkwürdig gute. Bei Drucken unter 170 Atmosphären ergiebt sich $\frac{k}{a}$ zu klein, und nach dem, was über Seine Methode bekannt ist, läſst sich kaum bezweifeln, daſs dieser Umstand in der mangelhaften Empfindlichkeit des Natterer'schen Apparates seinen Grund hat. Von 170 Atmosphären an aber werden die Zahlen für $\frac{k}{a}$ nahe constant, und ihr Mittelwerth bis hoch hinauf zu 700 Atmosphären entfernt sich nicht wesentlich von 0·0007, d. i. von dem Regnault'schen Werth. Für die höchsten Pressionen zeigt sich ein langsames

Steigen derselben. Dieſs ist mit der Theorie vollkommen im Einklang. Denn wenn die Annäherung der Moleküle aneinander mehr und mehr zunimmt, so gewinnt die Zeit, während deren dieselbe abstoſsend aufeinander wirken, an Bedeutung gegenüber der Zeit der freien Bewegung. Die Moleküle erleiden also auf einer relativ längeren Strecke der Bahn eine Abstoſsung, sie verhalten sich so, als ob sie auch jenseits der Elasticitätssphären noch merklich abstoſsend auf einander wirkten; d. h. die Function $\varphi(p)$ nimmt schlieſslich schneller zu als der Druck. Das Wachsthum derselben in obigen Reihen ist aber so gering, daſs es noch fraglich bleibt, ob man nicht besser thut, es vorläufig zu vernachlässigen und die Moleküle bis hoch hinauf als *hart* elastisch anzusehen. — Nach alle dem trägt nun Budde kein Bedenken, anzunehmen, daſs die Beobachtungen von Natterer und die von Regnault sich derselben Gleichung

$$vp = a + kp$$

mit dem Werth $\frac{k}{a} = 0{\cdot}0007$, bis gegen 700 Atmosphären unterordnen, und daſs über wie unter 700 Atmosphären das Verhalten des Wasserstoffs sich in zweiter Annäherung erklären läſst durch die Annahme, die Elasticitätssphären seiner Moleküle haben eine nicht ganz verschwindende Gröſse. — Es wurde nun bisher vorausgesetzt, daſs die Abweichungen des Gases vom Mariotte'schen Gesetz ganz ausschlieſslich durch die abstoſsenden Kräfte seiner Moleküle bedingt seien. Diese Annahme ist die einfachste, aber sie ist weder nothwendig, noch sehr wahrscheinlich. Ein sehr kleiner Rest von Anziehungen mag auch im Wasserstoff immerhin noch vorhanden sein. Die Gröſse φ (p) zerfällt dann in zwei Summanden, einen positiven und einen negativen, und der Werth kp stellt die Differenz der beiden dar. Es ist aber wahrscheinlich, daſs der negative Theil der Abweichung nach einem anderen Gesetz wachse, als der positive, wie das sich auch bei Luft und Kohlensäure deutlich zeigt. Da nun $\frac{k}{a}$ bis zu vielen Atmosphären so sehr nahe constant bleibt, so ist zu schlieſsen, daſs die negative Abweichung nicht

im Stande ist, das Gesetz der positiven merklich zu stören, daſs sie also gegen diese überhaupt nur einen geringen Betrag hat. Der Werth 0·0007 für das Verhältniſs der Gröſse der Elasticitätssphären zu den Volumen des Gases mag also etwas zu klein sein; er bleibt aber immerhin angenähert richtig. — Derselbe Grund, der die Abweichung des Wasserstoffs veranlaſst, existirt nun auch für die anderen Gase, und er muſs auch bei ihnen einen Tendenz zu positiver Abweichung hervorrufen. Ja, es ist nicht unwahrscheinlich, daſs die schwereren Moleküle der anderen Gase gröſsere Elasticitätssphären besitzen, als die des Wasserstoffs, daſs also in ihre Abweichungen ein positives Element eingeht, welches die Gesammtabweichung des letzteren noch übertrifft. Und so sieht man denn in der That, daſs Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd bei Natterer schlieſslich noch erheblich weniger sich zusammendrücken lassen, als der Wasserstoff. Bei niedrigem Druck wird aber diese Eigenschaft der letztgenannten Körper durch die Anziehung ihrer Moleküle verdeckt. Unter allen Umständen hat man für ein Gas die Gröſse φ (p) in zwei Summanden zu theilen; der eine derselben $\varphi-$ ist negativ, und rührt von den in ihm vorhandenen Anziehungresten her, der andere $\varphi+$ ist positiv. Unter verschiedenem Druck kommen dabei folgende Combinationen zu Stande:

1. p sehr klein, $\varphi + = \varphi - = \frac{1}{\infty}$, alle Gase nahe vollkommen.
2. p mäſsig, $\varphi + > \varphi -$ Fall des Wasserstoffs.
   $\varphi - > \varphi +$ Fall der übrigen Gase.
3. p sehr groſs, $\varphi + > \varphi -$ Fall aller Gase, welche permanent bleiben — Natterer. — In den Bemerkungen auf S. 21 sind die Elasticitätssphären der Moleküle als Kugeln bezeichnet worden. Damit ist dem allgemeinen Gebrauch, die Moleküle, so lange es angeht, als Kugeln aufzufassen, nachgegeben, um die Discussion nicht durch Nebendinge aufzuhalten. Das dort Gesagte gilt aber auch, wenn man der Elasticitätssphäre irgend welche andere Form zuschreibt und unter δ den

mittleren Radius derselben, d. h. den Radius einer Kugel, deren Volumen dem der Elasticitätssphären gleich ist, versteht.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich der Dichte der *Dämpfe* und der Cohäsion und bezüglich der Mischung der *Gase* und der Molekularwirkungen.

D. Mendelejeff (2) erläutert eine allgemeine Formel für *Gase*, die auf Grund der beiden Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro abgeleitet wird:

$$Y = \frac{M (C + T)}{P . V . Ai},$$

worin M die Masse (das Gew. in mg), T die Temperatur, P den Druck (in m der Quecksilbersäule), V das Volum (in l), Ai das Molekulargewicht (H = 1), $C = \frac{1}{a}$ eine constante Gröfse, die sich der Zahl 273 nähert, bedeuten. Y ist auch eine beständige Gröfse und nähert sich dem Werthe 16000. Diese Formel sei vollständiger und allgemeiner als die bekannte Formel von Clapeyrons $PV = K (C + T)$. In einigen Fällen ist die Form $M = \frac{P V}{62 (273 + t)} Ai$ bequemer, worin M in kg ausgedrückt ist.

Nach Versuchen von D. Mendelejeff und Kirpitschoff (3) über die *Zusammendrückbarkeit der Luft* ist das Boyle-Mariotte'sche Gesetz eben so wenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke wie für Luft bei hohem Drucke. Die Luft weicht im Verhältnisse der Verminderung des Drucks immer mehr von diesem Gesetze ab, indem sich das Product P V (Druck und Volum) so bedeutend verringert, dafs wenn man für 650 mm P V = 1 annimmt, man für P = 0·5 mm P V = 0·6 erhält.

J. A. Siljeström (4) hat vorläufige Versuche zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen den *Dichtigkeits- und*

(1) Instit. 1874, 429. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1455 (Corresp.). — (3) Petersb. Acad. Bull. **19**, 469; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486 (Corresp.); Ann. chim. phys. [5] **2**, 427. — (4) Pogg. Ann. **151**, 451 bis 482, 573 bis 608.

Elasticitätsveränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre mitgetheilt. Bei steigender Verdünnung fand sich die Elasticität der *Luft* stets höher als sie nach dem Mariotte'schen Gesetze sein müfste. *Sauerstoff* und *Stickstoff* zeigen ein gleiches Verhalten. Die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz ist bei der *Kohlensäure* gröfser als bei der Luft, dagegen scheint sich die Kohlensäure in Bezug auf die Veränderungen bei steigender Verdünnung anders als die Luft zu verhalten. Das *Wasserstoffgas* verhält sich bei höherer Verdünnung wie die atmosphärische Luft. Siljeström hebt schliefslich die vollkommene Uebereinstimmung Seiner Resultate bei den höchsten der von Ihm beobachteten Drucke mit den von Regnault für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure gefundenen hervor.

D. Mendelejeff (1) hebt die von Siljeström selbst anerkannte Ungenauigkeit der Beobachtungen hervor und meint, dafs bei richtiger Deutung der vorhandenen Resultate sich für Luft und andere Gase bei geringem Druck eine andere Abweichung von der Regel zeige als bei hohem Druck nach Regnault.

Ph. Jolly (2) hat die *Ausdehnungscoëfficienten einiger Gase* bestimmt nach dem Rudberg'schen Princip mit einem durch Beschreibung und Abbildung näher erläuterten einfachen und leicht zu handhabenden Instrument, welches zugleich als *Luftthermometer* sich empfiehlt. Die untersuchten Gase zeigten die nachstehenden nach ihrer Gröfse geordneten Mittelwerthe der Ausdehnungscoëfficienten :

Name der Gase	Ausdehnungs-coëfficient
Wasserstoff	0·0036562
Stickstoff	0·0036677
Atm. Luft	0·0036695
Sauerstoff	0·0036743
Kohlensäure	0·0037060
Stickoxydul	0·0037067.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1339 bis 1344 u. das. 1455 (Corresp.). — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 82 bis 101.

L. Dufour (1) hat weitere (2) Untersuchungen über die *Temperaturänderung bei der Diffusion von Gasen* durch poröse Scheidewände mitgetheilt. Der Einfluſs des trockenen oder feuchten Zustands der die poröse Scheidewand berührenden Gase ist durch folgende Sätze zusammengefaſst : 1) Wenn ein trockener Strom von Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas die Wände eines porösen Gefäſses durchdringt, oder ein Gefäſs, welches Bruchstücke der porösen Substanz enthält, so entsteht eine Temperaturerniedrigung, welche nach und nach geringer wird und endlich verschwindet. 2) Wenn feuchte Ströme derselben Gase unter den nämlichen Bedingungen circuliren, so entsteht eine Erwärmung, welche auch sich vermindert und endlich aufhört. 3) Die Erwärmung wie die Erkaltung sind mehr oder weniger beträchtlich je nach dem vorherigen Zustand des porösen Gefäſses. Die gröſsten Aenderungen entstehen, wenn ein trockener Strom auf einen feuchten, oder umgekehrt, folgt. 4) Diese Temperaturänderungen entstammen wahrscheinlich einer Absorption von Wasserdampf durch die poröse Substanz oder einer Entwicklung dieses Dampfs. — Versuche über Diffusion ohne Druckänderung führten zu folgenden Schlüssen : 5) Wenn Luft von der einen Seite und von der anderen Seite Wasserstoff oder Leuchtgas in Berührung sind mit der porösen Scheidewand, so ruft die entstehende Diffusion eine Temperaturänderung hervor, die aber für die eine und die andere Seite der Diffusionswand in verschiedenem Sinne erfolgt. 6) Es findet eine Temperaturerniedrigung statt auf derjenigen Seite, wo sich das dichtere Gas befindet, somit derjenigen Seite, an welcher der stärkere Strom anlangt. Auf der entgegengesetzten Seite findet eine Temperaturerhöhung statt. 7) Diese Temperaturänderungen sind festgestellt worden sowohl wenn die an der Diffusion Theil nehmenden Gase trocken, als auch wenn sie mit Feuchtigkeit beladen waren. Wenn die Gase ohne vorgängige Austrocknung

(1) N. Arch. ph. nat. 49, 101 bis 133. — (2) Jahresber. f. 1872, 43.

oder Befeuchtung angewandt werden, so erfolgt die erwähnte Temperaturänderung ebenfalls. Allein dann wirkt wahrscheinlich die Gegenwart von Wasserdampf. 8) Die Gröſse der Temperaturänderung bei der Diffusion ist verschieden je nach den verschiedenen Versuchsumständen. Sie erschien immer bedeutender bei lebhafterer Diffusion. 9) Von den beobachteten Thatsachen giebt eine passende Rechenschaft die Annahme, daſs bei der Diffusion jeder Gasstrom eine Erwärmung erzeugt auf der Seite, wo er in die poröse Wand eintritt, und eine Abkühlung auf derjenigen Seite, wo er austritt. Indem nun die Ströme eine verschiedene von ihrer Dichte abhängige Stärke besitzen, so ergiebt sich eine Erwärmung auf der einen Oberfläche der Diffusionsscheidewand und eine Abkühlung auf der anderen. — Die Diffusion mit Druckänderung zeigt folgende Erscheinungen: 10) Wenn die Endosmose eines leichteren Gases von einer Druckzunahme im porösen Gefäſs begleitet ist, so ändert sich die Temperatur nur sehr wenig und vorwiegend im Sinne einer Zunahme. 11) Während des Fallens des Manometers nach Erlangung des höchsten Stands und während der Ausgleichung der Drucke fällt die Temperatur mehr oder weniger rasch um einen verhältniſsmäſsig bedeutenden Betrag. 12) Wenn die Exosmose eines leichteren Gases von einer Druckverminderung im porösen Gefäſs begleitet ist, so ändert sich die Temperatur nur sehr wenig und vorwiegend im Sinne einer Abnahme. 13) Während des Steigens des Manometers nach Erlangung des niedersten Stands und während der Ausgleichung der Drucke steigt die Temperatur mehr oder weniger rasch um einen verhältniſsmäſsig bedeutenden Betrag. 14) Dieser Gang der Temperatur bei Druckänderung während der Diffusion erklärt sich passend durch die Annahme, daſs die der Diffusion entstammende thermische Aenderung übereinstimmt mit den vorerwähnten Gesetzen und daſs sie sich, wenn auch mit einer gewissen Verzögerung, hinzufügt zu der durch Zusammendrückung oder Verdünnung des das Thermometer umgebenden Gases hervorgerufenen Aenderung.

L. Dufour (1) hat durch fernere verschiedenartige Versuche gezeigt, dafs bei der Diffusion von zwei *Luft*mengen von verschiedenem Feuchtigkeitsgrad durch eine poröse Scheidewand der stärkere Strom von der trockneren Luft zur feuchteren hingeht (2).

E. Reusch (3) beschreibt aus Anlafs von Dufour's (4) Versuchen über den *Diffusionsstrom von trockener zu feuchter Luft* eine hierhergehörige Beobachtung an einem Diffusionsrohr mit Hydrophanplatte.

Nach Versuchen von A. Merget (5) lassen sich die von Feddersen (6) untersuchten Erscheinungen von Thermodiffusion von Gasen durch poröse Körper und die von Dufour (7) beobachteten Erscheinungen der Diffusion zwischen Luftmengen von verschiedenem Feuchtigkeitszustand auch im Pflanzenorganismus darthun, wo die günstigsten Bedingungen zu ihrer Erzeugung sich vereinigt finden.

Fr. C. G. Müller (8) hat durch eine Untersuchung über die *Diffusion von Gasen* durch die Wandung von *Seifenblasen* bewiesen, dafs die dünne Flüssigkeitshaut, wie sie die Wandung der Seifenblasen bildet, den Gasen einen schnellen Durchtritt gestattet und dem Graham'schen Gesetz entsprechend die leichteren Gase schneller hindurchdringen als schwerere. Eine mit Wasserstoff gefüllte Blase wird in einer Umgebung von atmosphärischer Luft beträchtlich kleiner, umgekehrt nimmt eine mit Luft erfüllte Blase in Wasserstoff bedeutend an Volum zu. Keine Volumänderung konnte festgestellt werden bei einer mit Aethylengas gefüllten Blase, dessen Dichte wenig von derjenigen der Luft abweicht, sowie bei lufterfüllten Blasen in Luft.

(1) N. Arch. ph. nat. **49**, 316 bis 337; im Ausz. Compt. rend. **78**, 961. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 43. — (3) Pogg. Ann. **152**, 365. — (4) Jahresber. f 1872, 43. — (5) Compt. rend. 1873, **77**, 1468 u. 1874, **78**, 884; N. Arch. ph. nat. **49**, 165 u. **50**, 70. — (6) Jahresber. f. 1873, 15. — (7) Jahresber. f. 1872, 43 und diese Seite oben. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1401, 1762.

J. Puluj (1) hat die *Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur* (2) aus Transpirationsversuchen zwischen 13·4° und 27·2° abgeleitet. Es ergab sich $\eta = 0{\cdot}00017889 + 0{\cdot}00000042799\,\vartheta$. Bringt man diese Gleichung auf die Form $\eta = \eta_0\,(1 + \alpha\vartheta)^n$, worin α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bedeutet, so erhält man n = 0·652776. Die von der Hypothese der molekularen Stöfse ausgehende Theorie der Gase führt zu dem Gesetze, dafs die Reibungsconstante der Luft der absoluten Temperatur proportional sein soll, d. h. $\eta = \eta_0\,(1 + \alpha\vartheta)^{1/2}$, verlangt also für n den Werth 0·5.

J. Plateau (3) hat der französischen Academie eine „experimentelle und theoretische Statik der allein unter dem Einflufs der Molekularkräfte stehenden *Flüssigkeiten*“ eingereicht, in welcher Er Seine (4) früheren Untersuchungen über die Gleichgewichtsgestalten tropfbarflüssiger Massen zusammenfafst, berichtigt, ergänzt und geschichtliche Mittheilungen giebt.

A. Barthélemy (5) hat eine Experimentaluntersuchung veröffentlicht über die *Schwingungen von Flüssigkeitsoberflächen* von bestimmter Gestalt.

Ch. Tomlinson (6) giebt weitere (7) Mittheilungen über die Bewegungen von *Campher* und gewisser *Flüssigkeiten auf Wasser*, die Er durch die Wiedergabe von Beobachtungen älterer Forscher einleitet.

A. Obermayer (8) beschreibt die strahlenförmige *Ausbreitung* der concentrirten *Lösungen von Anilinfarben* in käuflichem Anilin *auf Wasser*. Er findet darin eine neue Bestätigung der van der Mensbrugghe'schen (9) Ansicht, wonach die Spannung in der Oberfläche einer Flüssigkeit durch das Dar-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, Febr.-Heft u. 70, 243; im Ausz. Wien. Anz. 1874, 24; Chem. Centr. 1874, 178. — (2) Vgl. O. E. Meyer, Jahresber. f. 1873, 16. — (3) Compt. rend. 78, 38. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 2, 5; f. 1852, 2; f. 1856, 6; Ph. J. 1857, 13; Jahresber. f. 1870, 38. — (5) Ann. chim. phys. [5] 1, 100 bis 122. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 4, 654, 672. — (7) Jahresber. f. 1869, 40; f. 1873, 26. — (8) Pogg. Ann. 151, 130. — (9) Jahresber. f. 1869, 39.

aufbringen eines Tropfens einer anderen Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung vermindert, und zur Bewegung der Oberflächentheilchen nach jenen Richtungen Veranlassung gegeben wird, wo noch die ursprüngliche Spannung herrscht.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich des Archimedischen Princips und der *Capillarerscheinungen.*

Decharme (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Capillarität* fortgesetzt. Derselbe (4) theilt die Höhen mit, bis zu welchen Wasser in porösen Körpern verschiedenen Ursprungs und von verschiedenen Dimensionen in je gleichen Zeiten emporsteigt.

Aug. Guerout (5) hat Untersuchungen angestellt über den *Ausfluſs von Flüssigkeiten in Capillarröhren*, welche senkrecht standen, so daſs der Ausfluſs allein durch das Flüssigkeitsgewicht erfolgte, und deren beide Enden in die Flüssigkeit tauchten, so daſs jede Wirkung der Capillarität vermieden war. Bei dem *Wasser* war die Ausgabe unabhängig von der Länge der Röhre und direct proportional der vierten Potenz des Durchmessers. Es wurden dann an der nämlichen Röhre nach und nach Diaphragmen mit verschieden groſsen Oeffnungen angebracht und in den verschiedenen Fällen die mittlere Ausfluſsgeschwindigkeit bestimmt durch Division der in der Zeiteinheit ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge durch die Fläche der Oeffnung :

Durchmesser des Rohrs = 1·08 mm

Durchmesser der Oeffnung	1·08	0·80	0·72	0·67	0·59	0·54	0·50
Abstand der Röhrenwand von dem Umfang der Oeffnung	0·00	0·14	0·18	0·205	0·245	0·27	0·29
Mittlere Geschwindigkeit in der Secunde	302·0	464·0	512·0	596·00	690·00	744·0	827·00.

Es sind also die Geschwindigkeiten bei den von der Wand mehr entfernten Oeffnungen viel gröſser als diejenigen bei Diaphrag-

(1) Instit. 1874, 220. — (2) Compt. rend. 79, 462; ausführlich Ann. chim. phys. [5] 1, 145 bis 208 u. 318 bis 342. — (3) Jahresber. f. 1873, 26. (4) Ann. chim. phys. [5] 3, 417; Compt. rend. 78, 1832. — (5) Compt. rend. 79, 351.

men mit grofser Oeffnung. — Guerout (1) hat ferner den *Einflufs der Temperatur* auf den Coëfficienten des capillaren Ausflusses untersucht. Die für Wasser gefundenen Werthe der nachstehenden Tabelle geben die in 1 Sec. ausgeflossene Anzahl von Cubikmillimetern an :

Temperatur des Wassers	Ausflufscoëfficient
10	3045
11	3110
12	3190
13	3270
14	3350
15	3440
16	3525
17	3615
18	3708
19	3795
20	3890.

Diese Zahlen bilden eine geometrische Reihe von dem Verhältnifs 1·025. Der Ausflufscoëfficient von *Salzlösungen* wächst ebenfalls gleichmäfsig mit der Temperatur; für eine Kaliumsulfatlösung von 10° B. ist die Verhältnifszahl 1·026, für eine Kaliumcarbonatlösung von 43° B. 1·046. Bei der starken Abnahme der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle mit der Temperatur könnte das Aufhören der Circulation in den capillaren Geweben des Organismus in Folge des Frostes nicht auf einem Gefrieren, sondern auf einer theilweisen Vernichtung der Beweglichkeit beruhen.

Zu Versuchen von G. Baumgartner (2) über den Einflufs der Temperatur auf die *Ausflufsgeschwindigkeit von Wasser* aus Röhren bemerkt O. E. Meyer (3), dafs durch G. Hagen (4) der Einflufs der Temperatur auf die Strömung durch Capillaren auf das sorgfältigste untersucht und später nachgewiesen worden ist, dafs der Ausflufs durch weitere Röhren denselben Gesetzen gehorcht, und dafs Er (5) selbst aus angestellten Beobachtungen

(1) Compt. rend. **79**, 1201. — (2) Pogg. Ann. **152**, 44. — (3) Pogg. Ann. **152**, 619. — (4) Berl. Acad. Ber. 1854 u. 1869. — (5) Siehe den nachfolgenden Artikel.

das Gesetz der Ausflufsgeschwindigkeit ganz allgemein hergeleitet habe.

O. E. Meyer (1) kam durch hydraulische Versuche über die *Fortpflanzung des Drucks* und über die *Strömung des Wassers* durch ein cylindrisches Rohr von 3000 m Länge und 7 mm Weite, zu welchen die Bleiwaarenfabrik von A. Anderssohn in Breslau günstige Gelegenheit bot, zu folgenden Ergebnissen: 1) Der Druck pflanzt sich im Wasser mit der Geschwindigkeit des Schalls fort. 2) Das Poiseuille'sche (2) Gesetz gilt nicht blofs für den Ausflufs des Wassers durch Capillarröhren, sondern auch durch Röhren gröfserer Weite, falls dieselben hinreichend lang sind. Es wurde bestätigt gefunden für eine Röhre von 7 mm Durchmesser und 250 bis 3000 m Länge. Jedoch bedarf es der Hinzufügung einer Correction.

Nach Versuchen von W. Durham (3) über die *Suspension von Thon in Wasser* wird diese Fähigkeit des Wassers, Thon suspendirt zu halten, verringert durch Zusatz vou Säuren oder Salzen und erhöht durch Zusatz geringer Mengen von Alkalien oder ihrer Carbonate und von Kalk. — Entsprechenderweise hatte St. Hunt (4) beobachtet, dafs das Mississipiwasser, welches 1 bis 2 Tausentel suspendirte Substanz und zwar hauptsächlich Thon enthält, in 12 bis 18 Stunden geklärt wird durch Zusatz von Seewasser, oder von Salz, Magnesiumsulfat, Alaun oder Schwefelsäure, und hierin die Ursache der Schlammabsätze beim Einmünden des Flusses in den Golf von Mexico gefunden.

Nach Versuchen von U. Gayon (5) ist die *Endosmose* durch die Doppel*membran*, welche den Inhalt der *Vogeleier* einhüllt, von der äufseren nach der inneren Oberfläche rasch und stark, dagegen fast null von innen nach aufsen.

R. Sachsse (6) hat durch Umrechnung der Resultate Graham's (7) über die *Diffusion der Salze*, insbesondere für die

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 1 bis 10. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139. — (3) Chem. News **30**, 57. — (4) Chem. News **30**, 97. — (5) Compt. rend. **78**, 848. — (6) Chem. Centr. 1874, 237. — (7) Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62.

wasserfreien, die Regel gefunden, dafs mit dem Wachsen des Molekulargewichts die Anzahl der aus einer Salzlösung in das umgebende Wasser diffundirenden Moleküle fällt. Eine Ausnahme macht nur das essigs. Kali, von welchem verhältnifsmäfsig weniger diffundirt.

C. Marignac (1) hat die *gleichzeitige Diffusion von Salzen*, welche sich nicht wechselseitig zersetzen, also die nämliche Base oder die nämliche Säure enthalten untersucht. Nachfolgende Zusammenstellung giebt eine gedrängte Uebersicht der gefundenen Zahlenwerthe. Dieselbe enthält die relativen Diffusionscoëfficienten, welche den Mischungen gleicher Gewichtstheile Salz bei verschiedener Verdünnung entsprechen, bezogen auf das zweitgenannte und verschiedenen Mischungen gemeinsame Salz als Einheit. Der in einer besonderen Columne gegebene Mittelwerth der relativen Diffusionscoëfficienten für je 2·5 Salz auf 100 Wasser ist berechnet aus den Ergebnissen mit den Lösungen von 5·25 und 1·25 Salz auf 100 Wasser, um die in Folge der mitunter beträchtlichen Versuchsfehler stattfindenden Abweichungen der Einzelwerthe zu mindern. In der letzten Columne sind die Verhältnisse der Diffusionscoëfficienten der getrennt untersuchten einzelnen Salze gegeben nach den Bestimmungen von Marignac (M) oder Beilstein (B) oder Graham (G).

(1) N. Arch. phys. nat. **50**, 89 bis 122; Ann. chim. phys. [5] **2**, 546; vorläufige Mitth. Compt. rend. **78**, 1523.

Relative Coëfficienten der gleichzeitigen

			Gehalt an jedem Salz		
			20	10	5
KCl	:	K_2O, N_2O_5		1·314	1·215
KBr	:	"		1·339	1·212
KJ	:	"		1·314	1·157
K_2O, Mn_2O_7	:	"			
KF	:	"		0·707	0·768
K_2O, CrO_3	:	"			0·617
K_2O, SO_3	:	"			0·550
K_2O, CO_2	:	"		0·520	0·506
KCl	:	K_2O, CO_2			2·500
KBr	:	"			2·506
KJ	:	"			2·544
K_2O, Cl_2O_7	:	"			
K_2O, Cl_2O_5	:	"			
K_2O, CrO_3	:	"			1·164
K_2O, SO_3	:	"			1·027
KCl	:	K_2O, SO_3			2·392
K_2O, Cl_2O_5	:	"			1·618
K_2O, Cl_2O_3	:	"			
NaCl	:	Na_2O, N_2O_5	1·416	1·286	1·156
Na_2O, SO_3	:	"			0·455
Na_2O, SO_3	:	NaCl			0·366
N_2H_8O, N_2O_5	:	NH_4Cl	0·732	0·802	0·880
BaO, N_2O_5	:	$BaCl_2$			0·804
MgO, SO_3	:	MgO, N_2O_5		0·270	0·307
MgO, SO_3	:	$MgCl_2$		0·215	0·272
KCl	:	NaCl	1·644	1·666	1·626
NH_4Cl	:	"	1·393	1·391	1·372
$CaCl_2$	:	"		0·622	0·654
$BaCl_2$	:	"		0·668	0·654
$HgCl_2$	:	"			0·652
$SrCl_2$	:	"	0·592	0·612	0·629
$MgCl_2$	:	"		0·587	0·549
HCl	:	KCl		6·498	5·208
NH_4Cl	:	"	0·941	0·875	0·899
$BaCl_2$	:	"		0·401	0·406
H_2O, N_2O_5	:	K_2O, N_2O_5		5·208	4·149
N_2H_8O, N_2O_5	:	"	1·171	1·055	1·000
BaO, N_2O_5	:	"			0·415
K_2O, N_2O_5	:	Na_2O, N_2O_5	1·404	1·527	1·577
Ag_2O, N_2O_5	:	"		1·115	1·160
CaO, N_2O_5	:	"	0·634	0·610	0·659
PbO, N_2O_5	:	"	0·521	0·557	0·617
MgO, N_2O_5	:	"	0·702	0·695	0·656
SrO, N_2O_5	:	"		0·587	0·620
BaO, N_2O_5	:	"			0·589
H_2O, SO_3	:	K_2O, SO_3		2·770	2·299
N_2H_8O, SO_3	:	"			1·017
MgO, SO_3	:	"			0·875
$Al_2O_3, 3\,SO_3$	:	"			

Diffusion verschiedener Salze.

für 100 Wasser			Mittel für	Verhältniſs bei getrennter Diffusion
2·5	1·25	0·625	2·5	
1·119	1·081	1·067	1·14	1·054 B
1·130	1·091	„	1·14	
1·115	1·112	„	1·13	1·04 G
0·823	0·880	„	0·82	
•	„	„	0·77?	
0·617	0·621	„	0·62	0·801 G
0·600	0·651	0·655	0·60	0·736 B
0·509	0·494	„	0·50	0·777 B
2·475	2·369		2·45	1·857 B
2·427	2·267		2·40	
2·299	2·267		2·37	
		1·872		
1·825	1·862		1·82	1·288 G
1·236	1·295		1·28	1·091 G
1·100	1·135		1·09	0·948 B 1·031 G
2·101	1·919	1·798	2·14	1·431 B
1·529	1·464		1·54	1·259 G
		1·486		
1·105	1·068	1·055	1·11	1·050 G
0·528	0·563	0·567	0·51	
0·426	0·458	0·465	0·42	0·644 B 0·590 M
0·910	0·949		0·91	1·005 G
0·850	0·867	0·871	0·84	
0·347	0·375		0·34	
0·336	0·370		0·33	
1·529	1·518	1·550	1 56	1·200 B
1·211	1·175		1·25	1·247 G
0·643	0·669		0·65	
0·653	0·653	0·679	0·65	0·757 M 0·837 G
0·644	0·651		0·65	
0·638	0·637		0·63	
0·549	0·557		0·55	
3·891	3·389		4·16	
0·847	0·849		0·86	0·960 G
0·411	0·428	0·453	0·41	0·572 M 0·672 G
3·649	3·390		3·73	
1·000	0·988		1·00	0·993 G
0·441	0·468	0·466	0·44	
1·529	1·543	1·575	1·55	1·157 G
1·186	1·197		1·18	
0·638	0·674		0·66	
0·658	0·681		0·65	
0·640	0·632		0·64	
0·630	0·666		0·64	
0·625	0·672	0·682	0·63	
2·127	2·101		2·17	
0·978	0·973		0·99	0·994 G
0·394	0·386		0·39	0·882 M
0·337	0·285		0·31	

			Relative Coëfficienten der gleichzeitigen		
			Gehalt an jedem Salz		
			20	10	5
K_2O, SO_3	:	Na_2O, SO_3			1·473
MnO, SO_3	:	"			0·506
MgO, SO_3	:	"			0·487
ZnO, SO_3	:	"			0·482
CuO, SO_3	:	"			0·425
ZnO, SO_3	:	MgO, SO_3			0·871
MgO, SO_3	:	MnO, SO_3			0·978

In den vorstehenden Versuchswerthen kann Marignac kein allgemeines Gesetz entdecken, welches diese Erscheinungen regelt oder eine Beziehung herstellt zwischen den relativen Coëfficienten der gleichzeitigen Diffusion der zwei Salze und ihren Diffusionscoëfficienten im getrennten Zustand. Bei gleichen Apparaten und dem nämlichen Concentrationsgrad ist immer der Mengenunterschied für die vereinigten Salze gröſser, als für die getrennten Salze. Der Zuwachs dieses Unterschieds kommt vorwiegend von einer Verlangsamung der Diffusion des weniger diffusiblen Salzes. Das am meisten diffusible Salz erfährt im Allgemeinen keine beträchtliche Aenderung in der Diffusion, manchmal eine sehr kleine Vermehrung, häufiger eine Verminderung, aber stets in geringerem Grad als das weniger diffusible Salz. Bei Mischungen zweier Salze, welche fähig sind Doppelsalze zu bilden, erkennt man keinerlei Bestreben, sich wechselseitig in äquivalenten Mengen mit fort zu reiſsen. Wahrscheinlich sind daher die Doppelsalze in Lösung nicht völlig gebildet (1). Eine bemerkenswerthe Trennung eines Salzes in Säure und Base durch die Diffusion wurde bei keinem der angestellten Versuche beobachtet. Die verschiedenen Säuren und die verschiedenen Basen behaupten die nämliche Reihenfolge der Diffusibilität in allen ihren Verbindungen, indem die sauren und

(1) Vgl. bezüglich hiermit übereinstimmender Ergebnisse Favre und Valson Jahresber. f. 1872, 83; f. 1873, 91.

Diffusion verschiedener Salze.

für 100 Wasser			Mittel für	Verhältniſs bei getrennter Diffusion
2·5	1·25	0·625	2·5	
1·466	1·437	1·400	1·46	1·301 B
0·499	0·538		0·52	
0·507	0·531		0·51	0·718 B 0·523 M
0·509	0·492		0·49	
0·441	0·475		0·45	0·640 B
0·857	0·801		0·84	1·023 G
0·960	0·971		0·97	

die basischen Radicale der untersuchten Salze sich in folgende mit den mehr diffusiblen beginnende Reihen ordnen :

Negative Radicale :	Positive Radicale :
Chlor Brom Jod	Wasserstoff
Salpetersäure	Kalium Ammonium
Chlorsäure Ueberchlorsäure Uebermangansäure	Silber
Fluor	Natrium
Chromsäure	Calcium Strontium Baryum Blei Quecksilber
Schwefelsäure	Mangan Magnesium Zink
Kohlensäure	Kupfer
	Aluminium.

Nach Guthrie's (1) Anschauungen über Salzlösungen und Krystallwasser besitzt jedes in Wasser lösliche Salz die Fähigkeit, sich in einem bestimmten Verhältniſs mit Wasser zu vereinigen zu einer festen Verbindung von bestimmter Krystallform und bestimmtem Schmelz- und Erstarrungspunkt. Derselbe nennt solche nur unter 0° bestehende Körper „Kryohydrate“. So verbinde sich Chlornatrium mit 10·5 (? 10) Molekülen Wasser und

(1) Chem. News **30**, 237.

werde damit bei — 23° fest; Chlorammonium verbinde sich mit 12 Molekülen Wasser und erstarre bei — 15°. Es scheinen die Kryohydrate vom niedrigsten Erstarrungspunkt am wenigsten Wasser zu besitzen.

Lecoq de Boisbaudran (1) und D. Gernez (2) führen einen Prioritätsstreit bezüglich Ihrer Beobachtungen über *übersättigte Lösungen.*

D. Gernez (3) hat in derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur willkürlich die oktaëdrische und die prismatische Varietät des Schwefels erzeugt, je nachdem Er in eine *übersättigte Lösung von Schwefel* in Benzin oder Toluen einen oktaëdrischen oder einen prismatischen Krystall oder auch beide zugleich einführte.

Nach L. C. de Coppet (4) ist das *wasserfreie Natriumsulfat,* welches man durch Trocknen des Glaubersalzes Na_2SO_4, $10\,H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur und noch zwischen 32° und 32·5° erhält, in seinem ganzen Verhalten nicht identisch mit dem über 33° aus dem Glaubersalz entstehenden wasserfreien Natriumsulfat. Die erstere Modification veranlafst stets die sofortige Ausscheidung von Glaubersalz in Berührung mit übersättigten Lösungen desselben. Die zweite hat nicht nur nicht diese Eigenschaft, sondern man kann durch Lösen derselben in kaltem Wasser unter Vermeidung von Erwärmung übersättigte Glaubersalzlösungen erhalten. Auch verwandelt sich die erstere Modification in die zweite, wenn man sie wenig über 33° erwärmt. Einige von D. Gernez (5) vorgebrachte Einwendungen widerlegt de Coppet (6).

Ferner hat de Coppet (7) die nachverzeichneten Temperaturerhöhungen beim Zusammenbringen von 20 g zwischen 100°

(1) Compt. rend. **79**, 802, 1074. — (2) Compt rend. **79**, 912. — (3) Compt. rend. **79**, 219. — (4) Compt. rend. **78**, 194; Dingl. pol. J. **211**, 265. — (5) Compt. rend. **78**, 283. — (6) Compt. rend. **78**, 498. — (7) Compt. rend. **79**, 167.

und 200° *entwässertem Natriumsulfat* mit 4 g Wasser beobachtet, und zwar bei Temperaturen, bei welchen die bekannten Hydrate des Natriumsulfats nicht bestehen können und die gesättigte Lösung dieses Salzes dasselbe nur in wasserfreiem Zustande absetzt. Das Steigen des Thermometers dauerte manchmal mehrere Minuten.

	Thermometer im Luftbad		Thermometer im Salz		
	vor	nach	vor	nach	Unterschied
1. Versuch	39·75°	39·8°	39·75°	41·85°	2·1°
2. „	51·2	51·3	51·2	57·1	5·9
3. „	71·6	71·7	71·6	78·0	6·4
4. „	90·15	90·3	90·1	100·5	10·4.

Zur Erklärung nimmt de Coppet an, daſs die Natriumsulfatlösung ein Gemenge verschiedener Verbindungen enthält, hervorgehend aus einer theilweisen Zersetzung des Salzes durch Wasser oder irgend welcher *theilweisen* Modification in der chemischen Constitution, und daſs das Verhältniſs der in Lösung bestehenden Verbindungen sich continuirlich mit der Concentration und der Temperatur ändere.

F. M. Raoult (1) hat Seine (2) Versuche über die *Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen* ausführlicher mitgetheilt.

Nach Versuchen von J. Y. Buchanan (3) über die *Absorption von Kohlensäure durch Salzlösungen* wird die Kohlensäure durch *Calciumsulfatlösungen* etwas mehr als durch Wasser, aber nach dem nämlichen Gesetz der Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck absorbirt. *Magnesiumsulfatlösungen* unterscheiden sich wenig von Wasser bei geringer Zeitdauer der Einwirkung; bleiben dagegen Kohlensäure und Lösung beträchtliche Zeit in Berührung, so wird der Unterschied der Coëffici-

(1) Ann. chim. phys. [5] **1**, 262 bis 274. — (2) Jahresber. f. 1873, 33. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 192 bis 196 u. 483 bis 495.

enten für Wasser und für Salzlösung sehr merklich, indem der letztere für höhere Drucke kleiner und für niedrige Drucke gröfser ist als derjenige für Wasser.

Aus besonderen Annahmen über das Wesen und Wirkungsmaafs der *Cohäsion* leitet West (1) folgende Werthe für die Abstände der Molekülmittelpunkte ab :

Für Gase und Dämpfe	665	Milliontelmillimeter
„ Wasser bei 4°	62	„
„ Gold bei 0°	41	„
„ die Unter-Moleküle des Wassers bei 4°	14	„

G. Baumgarten (2) zieht aus Versuchen über die *Elasticität von Kalkspathstäbchen* folgende Hauptschlüsse : 1) Die Biegung eines Stäbchens ist unabhängig von der Stellung der Seitenfläche. 2) Die Biegung hängt, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, von den Dimensionen in der nämlichen Weise ab, wie bei unkrystallinischen Medien : sie ist wie dort direct proportional dem Cubus der Länge, indirect proportional der Breite, indirect proportional dem Cubus der Dicke. 3) Es existirt keine Symmetrie gegen die Hauptaxe. Vielmehr zeichnen sich die im Krystalle ausgezeichneten Richtungen rechts- und linksum von der Hauptaxe auch in der Biegungscurve aus. 4) Bei Stäbchen nach Richtungen der Kante findet Minimum der Biegung und 5) bei solchen nach Richtung der kurzen Rhombusdiagonale Maximum der Biegung statt. 6) Es scheint, dafs die Biegungsoberfläche von allen Flächen einer rhomboëdrischen Grundform längs einer Curve tangirt werde. 7) Die Biegungen sind nicht proportional den Gewichten, sondern deren Zunahmen werden geringer bei gröfserem Gewicht und zwar schon in weiter Entfernung von der Elasticitätsgrenze.

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 483; Compt. rend. **78**, 1279. — (2) Pogg. Ann. **152**, 369 bis 397.

H. Buff (1) hat die *Elasticitätscoëfficienten der Metalle* aus Biegungsversuchen mit an beiden Enden aufgelegten und in der Mitte belasteten Stäben abgeleitet. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Höhe h, Breite b und Länge l der Stäbe, die einer jeden durch die Belastung P bewirkten Biegung entsprechende Pfeilhöhe u und die Elasticitätscoëfficienten E.

Name des Stoffs	*h* mm	*b* mm	*l* mm	*P* g	*u* mm	*E*
Gufsstahl	2·410	8·517	500	100	1,25	20960
Gufsstahl	2·410	8·517	600	100	2,15	21056
Schmiedeeisen	2·595	10·325	600	100	1·50	19760
Schmiedeeisen	2·660	10·300	500	200	1·63	19790
Schmeideeisen	5·096	7·702	600	2000	2·23	20940
Schmiedeeisen	5·096	7·702	500	3000	4·42	20860
Schmiedeeisen	7·702	5·096	600	3000	3·33	20900
Gufseisen	4·020	10·530	600	200	1·10	14352
Kupfer	2·626	9·920	600	100	2·45	12270
Zink	3·598	9·747	600	50	0·50	11900
Zink	3·598	9·747	600	100	1·10	10800
Blei	7·483	10·020	600	100	0·60	1862
Weifses Glas	3·000	7·500	500	50	1·03	7490
Eichenholz	4·550	10·050	500	50	2·20	835
Tannenholz	4·890	9·900	500	100	1·60	1699
Buchenholz	4·790	10·050	500	100	2·95	959.

O. E. Meyer (2) macht in einer Abhandlung über die *Theorie der elastischen Nachwirkung* die Annahme, dafs die elastischen Kräfte in Körpern unvollkommener Elasticität nicht nur von den Verrückungen, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher erstere vor sich gehen. Aus diesem Grundsatz bildet Derselbe ohne Rechnung die Fundamentalformeln für die Theorie unvollkommener Elasticität, indem Er nur die relativen Verrückungen der Theilchen, wie es gewöhnlich in der Theorie der Elasticität geschieht, so klein annimmt, dafs deren Quadrate und höhere Potenzen gegen die erste vernach-

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 349. — (2) Pogg. Ann. **151**, 108.

lässigt werden dürfen, wonach dann auch nur die ersten Potenzen der Geschwindigkeiten beibehalten werden müssen, welch letztere ja nichts anderes als die Differentialquotienten der Verrückungen sind.

R. Gnehm (1) bestimmte den *Erweichungspunkt* und den *Schmelzpunkt* von *Legirungen*, indem Er zwei in einandergefügte oxydfreie Ringe an einem umgehakten Eisendraht in ein erwärmtes Oel- oder Paraffinbad hängte und die Temperaturen beobachtete, bei welchen sich die Ringe zunächst zu Ellipsen verlängerten, um endlich ein verticales Band zu bilden, und schliefslich abfielen.

Legirung Zinn	Blei	Erweichungspunkt	Schmelzpunkt
2	5	185°	189°
2	6	189	194 bis 195
2	7	192	198
2	8	202	208 bis 210.

In einer Abhandlung über *katalytische Wirkungen* legt G. Hüfner (2) zunächst die geschichtliche Entwicklung des Begriffs dar, wonach Berzelius zuerst, wie W. Weber (3) hervorhebt, „die Abhängigkeit der unmittelbaren Wechselwirkung zweier Körper von der Gegenwart eines dritten vermuthet und die daraus resultirenden Kräfte mit dem Namen der katalytischen bezeichnet hat", Bunsen (4) aber durch die Hervorhebung der Wesenseinheit von katalytischer Wirkung und Massenwirkung den Anstofs zu der jetzigen klareren Einsicht gegeben habe. Der Name „katalytische Wirkung" drückt den allgemeinen Begriff der fraglichen Wirkungen aus, unabhängig von der Art der mitwirkenden, aber nicht selbst an der chemischen Umsetzung theilnehmenden Moleküle, dagegen „Massenwirkung" nur eine besondere Art derselben, insofern damit die Beihülfe nur solcher Moleküle gemeint ist, welche von gleicher Art wie

(1) Monit. scientif. [3] 4, 424. — (2) J. pr. Chem. [2] 10, 148 bis 157, 385 bis 408. — (3) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, Abhandl. d. K. S. Ges. d. Wissensch. 1846, S. 376. — (4) „Gasometrische Methoden" S. 267.

eins der sich zersetzenden Moleküle sind. Bei den „katalytischen Wirkungen im engeren Sinne“ sind die mithelfenden Moleküle in ihrer Qualität gerade verschieden von dem oder von den sich zersetzenden. Bei allen katalytischen Erscheinungen dürfen Aeufserungen derselben chemischen Anziehungskräfte erblickt werden, wie in den bekannten chemischen Vorgängen. Hüfner zeigt dann durch eine elementare Betrachtung, dafs sich in der That Gröfsenbeziehungen zwischen blofsen Anziehungskräften denken lassen, die von 3 auf einander wirkenden Molekülen 2 zum Zerfalle bringen, doch das dritte nicht, oder von 2 auf einander wirkenden das eine aber das andere nicht, und erklärt in diesem Sinne beispielsweise die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinmohr sowie die Entzündung von frei ausströmendem Wasserstoffgas bei Berührung mit Platinschwamm. Derselbe erörtert ferner, weshalb durch Katalyse bedingte Umsetzungen nicht rückgängig werden und weshalb gewisse Umsetzungen ohne Beihülfe von Katalysoren überhaupt gar nicht beginnen können, indem Er in beiden Fällen das Hindernifs sieht in dem Beschränktsein der Wirksamkeit chemischer Anziehungen auf winzigste Entfernungen und in der raschen Abnahme derselben mit wachsender Entfernung. Die unbegrenzte Leistungsfähigkeit katalytisch wirkender Moleküle findet Er darin, dafs die chemische Anziehung, welche von bestimmten Atomen oder Atomgruppen auf den Katalysor geübt wird, nur zu einer Dehnung seines Moleküls, nicht aber zu einer völligen Zerreifsung desselben hinreicht.

G. Gustavson (1) hat Versuche über *doppelte Umsetzung auf trockenem Wege* ausgeführt. Die nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der bei Einwirkung der verzeichneten Körper in zugeschmolzenen Röhren durch Erhitzen auf 150 bis 200° eingetretenen Doppelumsetzung in Procenten. Die eingeklammerten Zahlen sind nicht die Ergebnisse directer Versuche, sondern aus dem Resultat der umgekehrten Umsetzung abgeleitet.

(1) Ann. chim. phys. [5] 2, 200 bis 227.

Mischung	Mittelwerth der Umsetzung
$4\,BCl_3 + 3\,CBr_4$	10·12; (10·20)
$4\,BBr_3 + 3\,CCl_4$	89·97
$SiCl_4 + CBr_4$	12·46
$SiBr_4 + CCl_4$	(87·54)
$TiCl_4 + CBr_4$	43·61
$TiBr_4 + CCl_4$	(56·39)
$4\,AsCl_3 + 3\,CBr_4$	71·78
$4\,AsBr_3 + 3\,CCl_4$	28·91
$SnCl_4 + CBr_4$	77·52
$SnBr_4 + CCl_4$	22·16.

Hiernach ergeben sich folgende Schlüsse : Je höher das Atomgewicht des mit dem Chlor vereinigten Elements (B, Si, Ti, As, Sn) ist, um so mehr wird das Chlor durch das Brom des Kohlenstofftetrabromids ersetzt; und andererseits : je höher das Atomgewicht des mit Brom vereinigten Elements ist, um so weniger wird das Brom durch das Chlor bei Einwirkung von Kohlenstofftetrabromid ersetzt.

Nach Versuchen von A. Potilizin (1) über die *gegenseitige Verdrängung der Haloïde* aus ihren Verbindungen wirkt das Brom auf die wasserfreien Salze $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ erst über 200° und die Menge des verdrängten Chlors hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Aus $BaCl_2$ werden von 250° ab bis zur Rothgluth 6 bis 96 Proc. Chlor verdrängt. Die Zeit der Einwirkung und die Menge des Broms scheinen keinen grofsen Einflufs auszuüben. Wirkt Brom auf ein Gemenge aller 3 Chlormetalle ein, so ist die Menge des verdrängten Chlors um so gröfser, je gröfser das Atomgewicht des entsprechenden Metalls ist.

Auch Fr. Gramp (2) hat die *Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen* untersucht. Quecksilberchlorid wurde durch 6stündiges Erhitzen mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° zum grofsen Theil zersetzt; Quecksilber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 733 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1723.

bromid wurde durch Jod mit und ohne Wasser nicht verändert. Auf Gold- und Platinchlorid sowie Palladiumchlorürlösungen wirkt Jod nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Werden Arsentrichlorid und Jod trocken im Rohre auf 100° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten schöne rothe Krystalle aus, die wahrscheinlich eine Verbindung von Arsentrichlorid mit Chlorjod sind. Antimonpentachlorid liefert durch Erhitzen mit Jod auf 100° im geschlossenen Rohre schwarze Krystalle, die neben Antimon Chlor und Jod enthalten.

E. v. Meyer (1) hat eine umfassende Arbeit veröffentlicht über die *unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen* und die bei derselben sich äufsernden Wirkungen der Affinität.

Der *erste Theil* handelt von der unvollständigen Verbrennung von *Kohlenoxyd-* und *Wasserstoff*gemischen mit *Sauerstoff* oder *Stickoxydul* und von dem *Einflufs des Stickstoffs* und *enger Röhren* auf die Verbrennung von CO- und H-Gemischen. In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Zahlenwerthe übersichtlich zusammengestellt :

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 273 bis 351.

I.

Nr. der Versuche	100 Vol. Gemisch enthalten H	CO	Auf 100 Gemisch angewandter O.	O bezogen auf den zur vollkomm. Verbrennung nöthig. = 1.	Verbr. H : Verbrannt. CO	Affinitäts-coëfficient.
1 a			31·95	0·6390	2 : 1	2·0
1 b	50·0	50·0	17·75	0·3550	3 : 1	3·0
1 c	1 :	1	19·75	0·3850	3 : 1	3·0
2 a			11·80	0·2360	3 : 1	2·93
2 b	50·6	49·4	15·15	0·3030	3 : 1	2·93
			mit N_2O			
2 c	1·024 :	1	32·30	0·6460	2 : 1	1·953
2 d			20·18	0·4036	3 : 1	2·93
			mit N_2O			
3 a	57·75	42·25	30·90	0·6180	3 : 1	2·19
3 b	1·367 :	1	22·76	0·4552	4 : 1	2·93
			mit N_2O			
4 a	67·35	32·65	35·90	0·7180	4 : 1	1·94
4 b	2·063 :	1	20·73	0·4146	6 : 1	2·91
5 a	67·70	32·30	34·05	0·6810	9 : 2	2·05
5 b	2·096 :	1	14·35	0·2870	7 : 1	3·34
6	75·8	24·2	10·75	0·2150	10 : 1	3·195
	3·132 :	1				
7	81·89	18·11	10·85	0·2170	14 : 1	3·096
	4·522 :	1				
8	82·26	17·74	10·34	0·2068	14 : 1	3·018
	4·64 :	1				
9	85·11	14·89	8·94	0·1788	19 : 1	3·325
	5·718 :	1				
			mit N_2O			
10	37·0	63·0	20·1	0·402	3 : 2	2·55
	1 :	1·702				
11 a			24·6	0·492	3 : 4	2·05
11 b	26·8	73·2	13·85	0·277	1 : 1	2·75
11 c	1 :	2·702	12·25	0·245	1 : 1	2·75
12 a	25·45	74·55	35·85	0·717	1 : 2	1·47
12 b	1 :	2·93	8·55	0·171	4 : 5	2·35
13 a			39·50	0·790	2 : 5	1·26
13 b	24·15	75·85	28·30	0·566	1 : 2	1·572
13 c	1 :	3·141	9·60	0·192	4 : 5	2·51

II. Versuche über den Einflufs des Stickstoffs.

Nr. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten H	CO	Auf 100 Gemisch angewandter O.	Auf 100 (H + O) angew. N.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
14 a	52·05	47·95	28·0	—	5 : 2	2·802
14 b	1·086 :	1	28·0	184·0	2 : 1	1·8417
15 a	58·65	41·35	18·35	—	9 : 2	3·17
15 b	1·419 :	1	18·35	114·95	3 : 1	2·114
16 a	67·10	32·90	18·75	—	7 : 1	3·431
16 b	2·04 :	1	18·75	106·7	9 : 2	2·206
17 a	67·70	32·30	21·35	—	7 : 1	3·340
17 b	2·096 :	1	21·20	79·8	6 : 1	2·863

III. Versuche über den Einflufs enger Röhren.

Nr. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten H	CO	Auf 100 Gemisch angewandter O.	Durchmesser des Eudiomet. mm.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
18 a	64·0	36·0	16·06	21·0	6 : 1	3·428
18 b	1·777 :	1	—	12·5	18 : 2	3·714
19 a u. b	56·57	43·43	19·73	20 u. 21	10 : 3	2·558
19 c u. d	1·303 :	1	—	5·5	4 : 1	3·070
20 a	44·65	55·35	16·27	20·0	9 : 4	2·79
20 b u. c	1 :	1·24	—	5·5	9 : 4	2·79
21 a u. b	39·48	60·52	18·95	20·0	8 : 5	2·452
21 c	1 :	1·553	—	9·0	2 : 1	3·066

In allen Fällen hat sich der von Bunsen (1) aufgestellte Satz, dafs die verbrannten Antheile des Gasgemisches in atomistischen oder besser molekularen Verhältnissen stehen, bestätigt. Derselbe ist auch gültig, wenn statt des Sauerstoffs Stickoxydul angewendet wird, sowie unter Umständen, welche auch

(1) Jahresber. f. 1853, 306; vgl. auch Jahresber. f. 1867, 89.

auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds verändernd einwirken, nämlich bei Verdünnung des Gasgemenges mit Stickstoff und bei Verpuffung desselben in engen Röhren. Neben den einfachen Proportionen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 u. s. w. finden sich auch minder einfache, wie 5 : 2, 9 : 2, 5 : 4, 5 : 8, 10 : 3 etc. — Bei der Verbrennung *constanter* Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit *variirenden* Sauerstoffmengen (in weiten Eudiometern) erreichen die Affinitätscoëfficienten ihr Maximum, wenn möglichst wenig Sauerstoff angewendet wird, das Gemenge sich also der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Diese Coëfficienten drücken das Verhältnifs aus, in welchem die Affinitäten gleicher Volume, also auch Moleküle H und CO zu O stehen, oder sie geben an, in welchem Maafse die Affinität eines Vol. CO zu O von der eines gleichen Vol. H übertroffen wird. Erstere ist = 1 gesetzt. Die Maximalwerthe der Coëfficienten schwanken für Gemische, in welchen H dem Volum nach gleich dem CO ist oder mehr beträgt als dasselbe (H : CO von 1 : 1 bis 5·718 : 1) zwischen 2·93 und 3·43; das Mittel aller in Betracht kommenden Bestimmungen ist 3·14. In den Gemengen, welche mehr CO als H enthalten, sinken die Maximalwerthe unter 3; die äufsersten Grenzen sind 2·75 und 2·35, das Mittel aus den Versuchen 10 bis 13 : 2·54. — Wegen der sprungweisen Aenderung der verbrennenden Gase ist ein absolut constanter Werth der Affinitätscoëfficienten geradezu unmöglich. Die relative Constanz derselben ist somit bemerkenswerth. Aus den Versuchen 1 bis 13 geht hervor, dafs mit wachsendem *Wasserstoff* das Verhältnifs der Affinitäten von H und CO gleich bleibt, während mit der Zunahme von *Kohlenoxyd* eine entschiedene Verstärkung in der Affinität dieses Gases zu Sauerstoff sich geltend macht. Auch bei vermehrten Sauerstoffmengen zeigt sich deutlich die Neigung zu einer Verminderung der Affinitätscoëfficienten, wenn Kohlenoxyd überwiegt, wie sich auch aus einer Betrachtung der mit annähernd gleichen Quantitäten Sauerstoff angestellten Versuche ergiebt. [Vgl. in den Tabellen (2 d und 10), (1 c, 15 a und 16 a), (4 a und 12 a), (2 b und 11 c), (13 b und 14 a)]. — Mit der Zunahme des Sauerstoffs sinken sprungweise die Affinitätscoëffi-

cienten und nähern sich einem Minimum. Das ursprüngliche Verhältnifs H : CO scheint niemals erreicht zu werden, da der Wasserstoff wegen seiner gröfseren Verwandtschaft zum Sauerstoff vollständig verbrannt ist, wenn noch Kohlenoxyd übrig ist. — Die *Beimengung des indifferenten*, nicht an der Verbrennung theilnehmenden *Stickstoffs* beeinflufst diese in derWeise, dafs die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff abgeschwächt (1), die des Kohlenoxyds in entsprechendem Maafse vergröfsert wird. Diese Einwirkung ist besonders stark, wenn bei der Verbrennung des Gemenges *ohne* Zusatz von Stickstoff der Affinitätscoëfficient seinem Maximum am nächsten war. So wird der Coëfficient 3·431 (Vers. 16 a) auf 2·206 (Vers. 16 b) herabgedrückt, während im Vers. 15 a und b eine relativ gröfsere Menge N ein Sinken des Coëfficienten von 2·302 auf 1·8477 veranlafst. — Der Einflufs des Stickstoffs ist in seinem Effecte dem des Kohlenoxyds analog, jedoch nicht vergleichbar, da letzteres durch seine partielle Vereinigung mit O an der Reaction theilnimmt. — Werden gleich zusammengesetzte Gemenge von CO, H und O einmal in *weiten* und sodann in *engen* Röhren verpufft, so ist das Resultat der meisten der ausgeführten Versuche ein verschiedenes, und zwar erscheint in letzterem Falle gewöhnlich die Affinität des Wasserstoffs vermehrt, die des Kohlenoxyds entsprechend vermindert. Eine wichtige Folgerung ergiebt sich aus diesen Versuchen : Die Affinitätsänderungen, welche einerseits durch Zusatz von Stickstoff, andererseits durch Verbrennung in engen Röhren hervorgebracht werden, können nicht — oder doch nur zum geringsten Theile — durch Temperaturunterschiede bedingt sein, da in beiden Fällen die Temperaturen in gleichem, die Affinitäten aber in entgegengesetztem Sinne geändert werden. — Um den in *engen* Röhren sich auf die Affinität äufsernden Ein-

(1) Der hemmende Einflufs des Stickstoffs ist auch durch Versuche W. Müller's, Jahresber. f. 1866, 100; f. 1868, 134; f. 1871, 12, erwiesen worden, welche sich auf die langsame Oxydation begrenzter Mengen H, resp. CO durch Erhitzen mit Kupferoxyd beziehen. Jedoch geht aus denselben nicht hervor, ob sich die Wirkung des Stickstoffs in höherem Grade auf H äufsert.

flufs zu erklären, mufs, wie Meyer annimmt, als Hauptfactor die *Reibung* der Gase berücksichtigt werden. Wird diese vergröfsert, wie es geschieht, wenn ein Gasgemisch statt in weiten in engen Röhren verbrennt, so zeigt sich in der Regel eine Zunahme der Affinität des Wasserstoffs, niemals eine Abnahme derselben.

Der *zweite Theil* handelt von der unvollständigen Verbrennung von *Kohlenwasserstoffen.* Meyer fafst die Resultate folgenderweise zusammen : Entstehen bei der unvollkommenen Verbrennung der Verbindungen CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 und $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ nur gasförmige Producte, so zeigt sich das Bestreben, ein molekulares Verhältnifs, welches sich in ganzen Zahlen ausspricht, zwischen denselben herzustellen. Sind die Sauerstoffmengen so geregelt, dafs sie mindestens genügen, sämmtlichen Kohlenstoff der Verbindung in Kohlenoxyd überzuführen, dafs sie jedoch *nicht* hinreichen, den Wasserstoff derselben zu oxydiren, so können 3 Theile α, β, γ des betreffenden Gases unterschieden werden, welche in mehr oder weniger einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen. α ist die vollständig zu CO_2 und H_2O, β die zu CO und H_2O verbrannte Portion, γ endlich der Rest, in welchem die Oxydation bei der Bildung von CO stehen geblieben, dessen Wasserstoff also nicht angegriffen ist. — Ob der Procefs der Verbrennung successiv, etwa derart verläuft, dafs zuerst der Kohlenwasserstoff zu CO unter Abspaltung von H, und sodann diefs Gemenge partiell oxydirt wird, läfst sich nicht entscheiden. Dafs der vor der Verpuffung mit H verbundene Kohlenstoff ein starkes Bestreben zeigt, sich zunächst des Sauerstoffs zu bemächtigen, um CO zu bilden, ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den Versuchen und wird noch evidenter durch nachstehend mitgetheilte Beobachtungen bewiesen. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, bei Anwendung eines starken Ueberschusses von H und geringer Mengen O, macht sich diese mächtige Affinität des Kohlenstoffs geltend. Ist die erste Oxydationsstufe erreicht, dann tritt die partiell gesättigste Affinität des im Kohlenoxyd enthaltenen Kohlenstoffs vor der des Wasserstoffs zurück. Eine Vermehrung des Sauer-

stoffs äufsert ihren Einflufs in der Weise, dafs $\alpha + \beta$ wachsen, γ entsprechend abnimmt; γ verschwindet zuerst, β mit Eintritt der vollständigen Verbrennung. — Werden die mit Wasserstoff vermengten Kohlenwasserstoffe mit ungenügenden Mengen Sauerstoff verpufft, so sind ebenfalls molekulare Regelmäfsigkeiten in dem Verhältnifs der Verbrennungsproducte vorhanden. Allerdings mufs die Frage, wie viel freier Wasserstoff an der Verbrennung Theil genommen hat, unentschieden bleiben. Der Einflufs desselben zeigt sich in der Abnahme von α und der beträchtlichen Zunahme von β. — Die *Gegenwart von Stickstoff* scheint verändernd auf das Verhältnifs $\alpha : \beta : \gamma$ einzuwirken.

Der *dritte Theil* handelt von der *Entzündlichkeit der Kohlenwasserstoffe* und über die Vorgänge bei der unvollkommensten Verbrennung. In der folgenden Tabelle sind übersichtlich die entzündlichen und die nicht entzündlichen Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff, sowie von einigen Kohlenwasserstoffen mit Knallgas neben einander gestellt :

Vol. des brennbaren Gases.	Angewandter O.	Menge des angew. O, wenn die des zur vollst. Verbr. nöthigen O = 1 gesetzt wird.	
1 { 1 Vol. CH_4 (1)	0·825	0·4125	*nicht* entzündlich.
„ „	0·876	0·4380	entzündlich.
2 { 1 Vol. C_2H_6	0·968	0·2766	*nicht* entzündlich.
„ „	1·007	0·2877	entzündlich.
3 { 1/2 Vol. C_2H_6 + 1/2 Vol. H	0·722	0·3610	*nicht* entzündlich.
1/2 Vol. C_2H_6 + 1/2 Vol. H	0·796	0·3980	entzündlich.
4 { 1 Vol. $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	1·056	0·3017	*nicht* entzündlich.
„ „	1·355	0·3870	entzündlich.
5 { 1 Vol. C_2H_4	0·533	0·1777	*nicht* entzündlich.
„ „	0·637	0·2123	entzündlich.
6 { 1 Vol. C_2H_2	0·184	0·0736	*nicht* entzündlich.
„ „	0·2286	0·0914	entzündlich.

(1) Will man die Werthe der zweiten Columne für CH_4, sowie für das

Gemenge von Knallgas mit C_2H_6 resp. C_2H_4.

Vol. des brennbaren Gases.	Angewandter O.	Menge des angew. O, wenn die des zur vollst. Verbr. nöthigen O = 1 gesetzt wird.	
7 { 1 Vol. C_2H_6 + 3·926 Vol. H	1·963	0·3596	*nicht* entzündlich.
7 { 1 Vol. C_2H_6 + 3·992 Vol. H	1·996	0·3632	entzündlich.
8 { 1 Vol. C_2H_4 + 2·448 Vol. H	1·224	0·290	*nicht* entzündlich.
8 { 1 Vol. C_2H_4 + 2·794 Vol. H	1·397	0·318	entzündlich.

Die wesentlichsten Resultate aus diesen Versuchen des dritten Theils faſst Meyer folgenderweise zusammen: Bei der Verpuffung von *Aethylen* und *Acetylen* mit Sauerstoffmengen, welche nicht hinreichen sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlenoxyd überzuführen, wird der gesammte Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd verwandt. Wenn unter diesen Umständen bei Anwendung von Aethylen sich Kohlenstoff abscheidet, so vereinigt sich ein mit der Abnahme des Sauerstoffs wachsender Antheil des im Entstehungszustande befindlichen Kohlenoxyds mit einem gleichen Volum Aethylen zu *Acroleïn* nach der Gleichung: $CO + C_2H_4 + C_3H_4O$. Unter ähnlichen Bedingungen besitzt das bei der Verbrennung von Acetylen sich bildende Kohlenoxyd nicht das Vermögen, sich mit ersterem in analoger Weise zu verbinden; alles Kohlenoxyd findet sich unverändert in dem Gase. Für *Aethylwasserstoff, Grubengas* und *Methyläther* kann der Satz, daſs zuerst aller Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs dient, nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen werden, da wegen der höher liegenden Entzündlichkeitsgrenzen die Verbrennung weiter fort-

Gemenge gleicher Vol. C_2H_6 und H mit den übrigen vergleichbar machen, so muſs man von 2 Vol. derselben ausgehen; z. B. 2 Vol. CH_4 bedürfen 1·752 Vol. O, um entzündlich zu werden u. s. f.

geschritten ist. — Die Entzündlichkeitsgrenzen der Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff sind abhängig von den Wärmeerscheinungen, welche bei der Zerlegung der ersteren in Kohlenstoff und Wasserstoff stattfinden, und zwar derart, daſs die Grenze für diejenige Verbindung (d. i. Grubengas) am höchsten liegt, welche bei der Spaltung in ihre Componenten die gröſste Wärmemenge *bindet*, für diejenige (Acetylen) am niedrigsten, deren Zerlegung unter der stärksten *Wärmeentwicklung* vor sich geht. Die Kohlenwasserstoffe, deren Entzündlichkeitsgrenzen zwischen den für Grubengas und Acetylen ermittelten liegen, müssen demnach bei der Spaltung in ihre Bestandtheile Wärmemengen entwickeln oder absorbiren, welche je nach der Entzündlichkeit zwischen den für jene beiden Kohlenwasserstoffe bestimmten Werthen liegen. Das Verhalten des Aethylens entspricht diesem Satze.

Meyer macht zu Seiner Arbeit folgende Schluſsbemerkungen: Die Studien über die Entzündlichkeit, welche nach den im letzten Theile der Abhandlung enthaltenen Versuchen in einem engeren Zusammenhang mit den Affinitätserscheinungen steht, als man auf den ersten Blick vermuthet, weisen mit Nachdruck auf die den thermischen Verhältnissen beizulegende Bedeutung hin. Die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs im geschlossenen Rohre, welche mit der Ueberschreitung der Entzündlichkeitsgrenze beginnt und mit der zunehmenden Menge Sauerstoff eine Reihe verschiedener Stadien durchläuft, um endlich in der totalen Verbrennung einen unveränderlichen Endzustand zu erreichen, schlieſst eine Menge interessanter Vorgänge in sich. So einfach das Resultat der vollständigen Verbrennung ist, so mannigfaltig ist das der unvollkommenen. Nähert sich ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff der Entzündlichkeitsgrenze, so sind in der Regel die Vorgänge bei der Verbrennung am verwickeltsten. In diesem Falle äuſsert sich die starke Affinität des Kohlenstoffs zu Sauerstoff, welcher letztere zuerst ausschlieſslich zur Bildung von Kohlenoxyd dient. Beginnt der Wasserstoff an der Verbrennung Theil zu nehmen, so macht sich, wie man aus der Zusammensetzung der resulti-

renden Gasgemenge erkennt, das Bestreben geltend, ein nach Molekülen geregeltes Gleichgewicht herzustellen. — Gleichwie unter einfacheren Bedingungen bei der unvollkommenen Verbrennung von *Kohlenoxyd-* uud *Wasserstoff*gemischen die verbrennenden Gase sich nach Molekülen anordnen, so waltet dieselbe Gesetzmäfsigkeit auch bei dem complicirteren Vorgang der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Während bei dieser das Spiel der Affinitäten von Kohlen- und Wasserstoff *im Ganzen* wohl erkannt ist, jedoch klare Vorstellungen über das relative Maafs derselben nicht gewonnen werden konnten, enthalten die im ersten Theile zusammengestellten Versuche (über die unvollständige Verbrennung von CO- und H-Gemischen) bestimmtere Anhaltspunkte in jener Richtung. — Diese einfachsten Vorgänge werden vielleicht zuerst der Lösung des für die Verwandtschaftslehre höchsten Problems fähig sein, welches in der *mechanischen Erklärung der Affinitätserscheinungen* bestehen wird. — Gerade die Bedingungen, welche verändernd auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds wirken, und die, wie anzunehmen ist, auf die verschieden starke Reibung der Gase zurückzuführen sind, weisen auf Ursachen hin, welche in den *bewegten Molekülen* gesucht werden müssen. Das eingehende Studium solcher modificirender Umstände wird die Erkenntnifs von dem Wesen der chemischen Verwandtschaft sicher fördern.

H. Valerius (1) berechnet unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse von Bunsen (2) folgende *Verbrennungstemperaturen* :

Kohlenoxyd an freier Luft	1480°
Wasserstoff und reiner Sauerstoff . . .	1789°
Wasserstoff an freier Luft	1254°
Kohlenstoff „ „ „	1678°
Aethylen „ „ „	1617°.

Derselbe schliefst noch einige Bemerkungen an über die Verbrennung in Oefen mit festem und mit gasförmigem Brennmaterial.

(1) Acad. Belgigue, Extrait des Bull. [2] **38**, Nr. 12; décembre 1874. — (2) Jahresber. f. 1867, 89.

A. Mitscherlich (1) stellt Versuche über den *Verbrennungspunkt* in Aussicht, d. i. diejenige Temperatur, bei der die Verbrennung der Körper in Sauerstoff zuerst deutlich erkennbar auftritt, und theilt vorläufig einige allgemeine Resultate mit.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

Wilh. Weber (2) hat eine Abhandlung über das *Aequivalent lebendiger Kräfte* veröffentlicht, in welcher nach früheren (3) Abhandlungen über elektrodynamische Maaſsbestimmungen der Hauptgegenstand der letzten derselben näher erörtert wird, nämlich der Zusammenhang des aufgestellten Grundgesetzes der elektrischen Wirkung mit dem Principe der Erhaltung der Energie und mit dem durch dasselbe gegebenen Aequivalente lebendiger Kräfte.

A. Rigg (4) hat Seine (5) Vorlesungen über die *Energie der Imponderabilien* fortgesetzt und beschlossen.

C. Puschl (6) stellt Betrachtungen an über *Körperwärme* und *Aetherdichte*. Derselbe kommt u. a. zu der Schluſsfolgerung: Die chemischen Aequivalentgewichte sind keine relativen Atomgewichte, sondern Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche.

H. Fritsch (7) verwirft den Satz von der Erhaltung der *lebendigen Kraft* $\Sigma mv^2 = c$ und ersetzt ihn durch den Satz, daſs in jedem sich selbst überlassenen Massensysteme die Summe von den Quadraten der Bewegungsgröſsen eine constante sei: $\Sigma m^2v^2 = C$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1583. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 199 bis 213. — (3) Pogg. Ann. **73**, **82**, **99**; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 316; f. 1856, 224; Ph. J. von Fr. Zamminer f. 1857, 229 bis 284. — (4) Chem. News **28**, 392; **29**, 3. — (5) Jahresber. f. 1873, 51. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 324 bis 333. — (7) Pogg. Ann. **152**, 306 bis 315.

R. Clausius (1) behandelt im Anschluſs an Seine (2) früheren Entwicklungen den Satz von dem *mittleren Ergal* und seine Anwendung auf die *Molekularbewegungen der Gase.*

F. Lucas (3) giebt Entwicklungen über die *kleinen Bewegungen* eines materiellen Systems in stabilem Gleichgewicht. — R. Clausius (4) hebt daraus einen besonderen Fall Seines Virials (5) hervor. — Hierauf setzt Lucas (6) Seine Betrachtungen mit Bezugnahme auf Clausius fort.

Renard (7) kommt bezüglich der *Molekularbewegungen* zu ganz ähnlichen Resultaten wie Wiener (8) und Exner (9). Er stellt den Satz auf : Jedes feine Körpertheilchen, dessen Moleküle durch ihre Wechselwirkung vereinigt bleiben, wie in flüssigen und festen Körpern und in Gasen bei Gegenwart äuſseren Druckes, muſs ohne Unterlaſs in Bewegung sein, wenn es hinreichend klein ist. Die Molekularschwingungen, welche die Wärme ausmachen, sind die Ursache davon. Jedes Molekül sucht bei seinen Schwingungen das Schwerpunktscentrum zu verlegen, sind jedoch hinreichend viele Moleküle vorhanden, ist das Körpertheilchen gröſser, so wird der Einfluſs des einen durch andere immer wieder neutralisirt; je kleiner die Zahl der Moleküle, oder je kleiner daher ein Körpertheilchen selbst ist, um so eher wird diese gegenseitige Neutralisation und damit die Unbeweglichkeit gestört. Aber welches sind nun die Grenzen für diese Bewegung und sind danach also die *Libellen der Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen* wirklich klein genug, um diese Bewegung besitzen zu können? Durch das Experiment zeigt Renard, daſs jedes kleine Körperchen von analog winzigen Dimensionen, welches frei schwebt, ganz ähnliche Bewe-

(1) Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, 9. Nov. 1874. — (2) Jahresber. f. 1870, 76; f. 1871, 63; f. 1873, 51. — (3) Compt. rend. **79**, 1636. — (4) Compt. rend. **79**, 1731. — (5) Jahresber. f. 1870, 77. — (6) Compt. rend. **79**, 103. — (7) Sitzungsber. der niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, 14. Dec. 1874. — (8) Jahresber. f. 1867, 11. — (9) Daselbst 12. — Es sei hier als Ergänzung zu den im Jahresber. f. 1867, 11 bis 13 enthaltenen geschichtlichen Bemerkungen nachträglich auch auf die 1854 von E. H. Weber, Jahresber. f. 1856, 8, gemachten Beobachtungen hingewiesen.

gungen zeigt, wie die genannten Libellen. Wenn ein Körpertheilchen, welches in einer Flüssigkeit suspendirt ist, mag es fest, flüssig oder gasförmig sein, kleiner ist, als zweitausendstel mm, wird es eine fortwährende Bewegung zeigen. Von festen Körpern sind zu den Versuchen angewandt worden : Bleiweifs, Kupferoxyd, rothes Quecksilberoxyd, verschiedene Tinten, Farben, z. B. Carmin, Berlinerblau u. a. Bei allen diesen Körpern zeigt sich die Bewegung deutlich; die kleinsten Kügelchen verändern ganz ihre Stellung, die gröfseren oscilliren nur um ihr Centrum. Ein Tropfen Jodtinktur mit Wasser gemengt giebt eine grofse Zahl sich abscheidender Krystallnadeln. Dieselben, etwa 0·0015 mm lang, oscilliren gleichfalls hin und her. Jedoch dürfte diese Erscheinung kaum als Beweis für diese Bewegung gelten, da die Nadeln wieder sich auflösen und verschwinden, hier also die durch die Auflösung ermöglichte Bewegung als Ursache der Oscillation gelten kann. Von Flüssigkeiten wurden vorzüglich ölige Substanzen gewählt, die sich in Kügelchen in einer andern Flüssigkeit vertheilen lassen : Oel in Wasser geschüttet, Petroleum in Alkohol vertheilt und dann mit Wasser vermischt, Butter, wie sie in Milch suspendirt erscheint, endlich in Alkohol lösliche Harze, die, mit einem Tropfen Wasser gemischt, sich niederschlagen. Hierbei erhält man sehr lebhafte Bewegungen und die Grenze der Beweglichkeit scheint bis auf 0·007 oder 0·008 mm hinaufzugehen. Die Versuche mit Gas gelangen am besten in folgender Weise : In einen mit Gas gefüllten Kolben wird etwas Seifenwasser eingeführt, man schüttelt heftig einige Minuten und decantirt einen Theil der Flüssigkeit. Die dann erhaltenen Bläschen sind wirkliche Gaslibellen. Renard erhielt deren zu 1000 und 2000 in einem Kubikmillimeter. An diesen Libellen läfst sich sofort die auch schon von Wiener gemachte Beobachtung feststellen, dafs die Schnelligkeit ihrer Bewegungen eine um so gröfsere ist, je kleiner der Durchmesser ist. Deutlich sichtbare Oscillationen waren noch an Bläschen von 0·008 mm Gröfse wahrzunehmen. Die Prüfung verschiedener Gase in Bezug auf ihr Verhalten hat noch keine bestimmten Resultate ergeben.

A. Ledieu (1) giebt mathematische Entwicklungen zur Theorie des *Stofses der Körper* unter Berücksichtigung der *Atomschwingungen*.

Tresca (2) hat Beobachtungen über die Vertheilung der durch den *Stofs* entwickelten *Wärme* während des Schmiedens eines mit Iridium legirten Platinstabs (3) angestellt.

Eine Betrachtung von Koppe (4), wonach die allgemein übliche Gay-Lussac'sche Formel für die Ausdehnung der Gase fehlerhaft sei und die von Ihm gegebene richtige nicht zu einem absoluten *Nullpunkt der Wärme* führe, wird von K. L. Bauer (5) als verfehlt und die durch die Gay-Lussac'sche Formel gegebene Temperaturdefinition als berechtigt erwiesen.

Th. M. Morgan (6) beobachtete, dafs ein mehrere Tage bei Destillationen benutztes und in den Flüssigkeitsdampf ganz eintauchendes *Thermometer* 3° zu niedrig zeigte, in Folge der Verdunstung und Niederschlagung des Quecksilbers in den oberen Theil der Röhre. Liefs man das Quecksilber bis an das Ende der Röhre fliefsen, so wurde der condensirte Antheil wieder aufgesammelt und die richtige Temperatur angezeigt. Geifsler schliefse zuweilen etwas Wasserstoff in Seine Thermometer zur Verlangsamung der Verflüchtigung.

Nach weiteren (7) Versuchen, welche von G. C. Foster (8) oder unter Dessen Aufsicht ausgeführt wurden, geben Siemens'sche *elektrische Pyrometer*, bei welchen die Platindrahtrolle von einer schützenden eisernen Röhre umgeben ist, keine constanten Resultate, wegen der bedeutenden Zunahme des Leitungswiderstands durch Erhitzen. Ist dagegen die Anwendung von Eisen ganz vermieden, so sind die Angaben für die meisten industriellen Verwendungen hinreichend constant.

(1) Compt. rend. **78**, 1738 bis 1739, 1783 bis 1790. — (2) Compt. rend **78**, 1607; Dingl. pol. J. **213**, 399. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 291. — (4) Pogg. Ann. **151**, 642. — (5) Pogg. Ann. **152**, 183. — (6) Chem. News **29**, 111. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1873, 53. — (8) Chem. News **30**, 138.

J. Chautard (1) hat das *akustische Pyrometer* von A. M. Meyer (2) bequemer und einfacher eingerichtet, glaubt jedoch nicht, daſs dasselbe vieler Anwendungen fähig sei.

P. A. Favre (3) beschreibt ein neues Verfahren, um für Sein *Quecksilbercalorimeter* (4) den Betrag einer Wärmeeinheit in einer Länge des im Calorimeterrohr fortschreitenden Quecksilbers auszudrücken.

A. Pissis (5) erörtert Beziehungen zwischen den *spec. Wärmen* und den Atomgewichten einfacher und zusammengesetzter Körper.

A. Ledieu (6) giebt eine, übrigens nichts wesentlich Neues bietende, mechanische Auslegung der Gesetze von Dulong und Petit und von Neumann (welch letzteres Er nach Woestyn benennt) und erörtert die Verträglichkeit beider Gesetze mit der Annahme sowohl verschiedener die Elemente zusammensetzender Grundmaterien, als auch einer einheitlichen, unter Bezugnahme auf die Bemerkungen von N. Lockyer (7), Dumas (7) und Berthelot (7) über die Natur der Elemente.

F. W. Clarke (8) vergleicht die mit dem Molekulargewicht wachsenden *Molekularwärmen* einiger Reihen ähnlicher fester und flüssiger Verbindungen.

K. Puschl (9) macht eine Bemerkung zur *spec. Wärme des Kohlenstoffs* unter Bezugnahme auf eine von Ihm (10) vor längerer Zeit aufgestellte, von der gewöhnlichen wesentlich abweichende *Wärmetheorie*, nach welcher jeder Körper, seine Atome als ruhend gedacht, noch eine gewisse Summe lebendiger Kräfte im Bewegungszustande des zwischen seinen Atomen vorhandenen Aethers besitzt.

H. F. Weber (11) hat nach weiterer Ausführung Seiner (12)

(1) Compt. rend. **78**, 128; Pogg. Ann. **153**, 158. — (2) Jahresber. f. 1873, 54. — (3) Ann. chim. phys. [5] **2**, 438. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 52; f. 1873, 54. — (5) Compt. rend. **78**, 39. — (6) Compt. rend. **78**, 30 bis 33. — (7) Jahresber. f. 1873, 153 u. 154. — (8) Sill. Am. J. [3] **8**, 340. — (9) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 142. — (10) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) Juni 1870. — (11) Programm zur 56. Jahresfeier der land- u. forstwirthschaftl. Academie Hohenheim, 1874, 1 bis 84. — (12) Jahresber. f. 1872, 53.

früheren Untersuchungen eine Abhandlung veröffentlicht über die *spec. Wärmen* von *Kohlenstoff*, von *Bor* und von *Silicium*. Aus den mittleren Resultaten der einzelnen Versuchsgruppen ergaben sich die folgenden wahren specifischen Wärmen γ_t bei der Temperatur t^0, welchen eine Vergleichung der mittleren Wärmecapacität C_{0-t} von blätterigem Graphit und amorpher Kohle beigefügt ist :

Diamant	Graphit	Krystallisirtes Bor	Krystallisirtes Silicium
$\gamma_{-50\cdot5} = 0\cdot0635$	$\gamma_{-50\cdot3} = 0\cdot1138$	$\gamma_{-39\cdot6} = 0\cdot1915$	$\gamma_{-39\cdot8} = 0\cdot1360$
$\gamma_{-10\cdot6} = 0\cdot0955$	$\gamma_{-10\cdot7} = 0\cdot1437$	$\gamma_{26\cdot6} = 0.2382$	$\gamma_{21\cdot6} = 0\cdot1697$
$\gamma_{10\cdot7} = 0.1128$	$\gamma_{10\cdot8} = 0.1604$	$\gamma_{76\cdot7} = 0\cdot2737$	$\gamma_{57\cdot1} = 0\cdot1833$
$\gamma_{33\cdot4} = 0\cdot1318$	$\gamma_{61\cdot3} = 0\cdot1990$	$\gamma_{125\cdot8} = 0\cdot3069$	$\gamma_{86\cdot0} = 0\cdot1901$
$\gamma_{58\cdot3} = 0.1532$	$\gamma_{138\cdot5} = 0\cdot2542$	$\gamma_{177\cdot2} = 0\cdot3378$	$\gamma_{128\cdot7} = 0\cdot1964$
$\gamma_{85\cdot5} = 0\cdot1765$	$\gamma_{201\cdot6} = 0\cdot2966$	$\gamma_{233\cdot2} = 0\cdot3663$	$\gamma_{184\cdot3} = 0\cdot2011$
$\gamma_{140\cdot0} = 0\cdot2218$	$\gamma_{249\cdot3} = 0\cdot3250$		$\gamma_{232\cdot4} = 0\cdot2029$
$\gamma_{206\cdot1} = 0\cdot2733$			
$\gamma_{247\cdot0} = 0\cdot3026$	blätteriger Graphit	dichte amorphe Kohle	poröse Holzkohle
$\gamma_{606\cdot7} = 0\cdot4408$	$C_{0-21\cdot6} = 0\cdot1605$		$C_{0-22\cdot5} = 0\cdot1653$
$\gamma_{806\cdot5} = 0\cdot4489$	$C_{0-99\cdot0} = 0\cdot1904$	$C_{0-99\cdot0} = 0\cdot1906$	$C_{0-99\cdot2} = 0\cdot1935$
$\gamma_{985\cdot0} = 0\cdot4589$	$C_{0-223\cdot3} = 0\cdot2350$	$C_{0-223\cdot3} = 0\cdot2340$	$C_{0-223\cdot6} = 0\cdot2385$

Die Thatsachen und allgemeinen Gesichtspunkte, um welche die Wärmelehre durch die vorliegenden experimentellen Untersuchungen bereichert worden ist, lassen sich in folgende drei Gruppen zusammenfassen : 1) Die specifischen Wärmen der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium haben mit wechselnder Temperatur außerordentlich verschiedene Werthe. Von den niedrigsten herstellbaren Temperaturgraden an nehmen die specifischen Wärmen dieser Elemente mit steigender Temperatur stetig zu und bleiben schließlich von einer bestimmten Temperatur an nahezu constant. Diese Temperatur liegt für Kohlenstoff und Bor in der Nähe von 600°, für Silicium bei circa 200°. Es steigt die specifische Wärme des Kohlenstoffs auf den 7 fachen, die des Bors auf den 2·5 fachen Betrag, wenn sich die Temperatur von — 50 auf 600° erhöht. Die specifische Wärme der Elemente ist also im Allgemeinen keine Constante; der physikalische Zustand der Elemente ist für die specifische Wärme von eben so wesentlicher Bedeutung wie die chemische

Natur. Die bisher von den Physikern allgemein gemachte Annahme, dafs die Temperatur nur einen höchst unbedeutenden Einflufs auf die Gröfse der specifischen Wärme der Elemente ausübe, der sich ohne Schwierigkeit durch die von der Wärme hervorgerufenen Aenderungen der molekularen Structur erklären lasse und in Bezug auf das Grundgesetz der specifischen Wärme der Elemente vollständig vernachlässigt werden dürfe, ist von jetzt an nicht mehr zulässig. 2) Die nahezu constant bleibenden Endwerthe, welche die specifischen Wärmen des Kohlenstoffs, des Bors und des Siliciums mit wachsender Temperatur erreichen, sind in runder Zahl : 0·46, 0·50 und 0·205. Die Producte dieser Zahlen in die aus den Dampfdichtebestimmungen gefolgerten Atomgewichte dieser Elemente, 12, 11 und 28, liefern als Atomwärmen die Gröfsen 5·5, 5·5, 5·8, Werthe, die sich den Atomwärmen der Metalle und der übrigen festen Metalloïde unmittelbar anschliefsen (Aluminium besitzt die Atomwärme 5·7, Schwefel die Atomwärme 5·5). Kohlenstoff, Bor und Silicium treten also von einer bestimmten Temperatur an in das Gültigkeitsbereich des Dulong-Petit'schen Gesetzes ein und bleiben bei weiter wachsender Temperatur innerhalb desselben. Das Dulong-Petit'sche Gesetz über die specifische Wärme fester Elemente ist jetzt zum ausnahmslosen also strengen Gesetz geworden. Die Formulirung dieses Gesetzes mufs aber nach der Beseitigung seiner Ausnahmen in etwas anderer Weise als bisher gefafst werden; etwa so : Die specifischen Wärmen der festen Elemente variiren mit der Temperatur; für jedes Element giebt es aber einen Punkt t_0 in der Temperaturscala, von welchem an die Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur t ganz unbedeutend wird. Das Product aus dem Atomgewicht in denjenigen Werth der specifischen Wärme, welcher den Temperaturen $t > t_0$ zukommt, liefert für alle festen Elemente einen nahezu constanten zwischen 5·5 und 6·5 liegenden Werth. Die kleinsten, bisher in den Molekülen gasförmiger Verbindungen gefundenen Quantitäten 12, 11 und 28 der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium sind nicht Multipla der wahren Atomgewichte, sondern die wahren Atomgewichte selbst.

3) Alle undurchsichtigen Modificationen des Kohlenstoffs (die graphitischen, dichten und porösen Formen) zeigen dieselbe specifische Wärme. Die bisherige entgegengesetzte Annahme beruht auf fehlerhaften Untersuchungen. Unterhalb der Rothgluth giebt es in thermischer Beziehung nur zwei verschiedene allotropische Modificationen des Kohlenstoffs : die durchsichtige und die undurchsichtige. Die specifischen Wärmen dieser beiden Modificationen unterscheiden sich um so mehr, je niedriger die ihnen zugehörige Temperatur ist; mit wachsender Temperatur nähern sie sich einander stetig, um von circa 600° an identisch zu werden. Von der Glühhitze an giebt es bezüglich der specifischen Wärme keine verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs; von dem Punkte der Temperaturscala an, wo der optische Unterschied der beiden Modificationen des Kohlenstoffs schwindet, fällt auch der thermische Unterschied (1).

J. Bosscha (2) hat, mit Bezugnahme auf Seine (3) früheren Ausführungen über die Ausdehnung des Quecksilbers und die Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers, aus den Versuchen von Regnault (4) über die *spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen* die Unsicherheit der Temperaturangaben auf Grund der von Regnault ausführlich mitgetheilten Beobachtungen zu beseitigen versucht. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt neben den Regnault'schen Werthen die verbesserten Werthe und ferner noch berechnete Werthe nach der Formel $C = 1 + \delta \left(\frac{T + t}{2} - 18\right)$, worin als Mittel aus den 6 Gruppen, in welche Bosscha die 40 Beobachtungen von Regnault vertheilt hat, $\delta = 0{\cdot}00022$ gesetzt wurde :

(1) Bezüglich früherer Untersuchungen über die spec. Wärme der fraglichen Elemente und insbesondere des Kohlenstoffs siehe : Regnault, Berzelius' Jahresber. **22**, 15; Jahresber. f. 1864, 89 oder für 1868, 67; f. 1866, 22. De la Rive und Marcet, Ann. chim. phys. [2] **75**, 242 u. [3] **3**, 121. H. Kopp, Jahresber. f. 1864, 39, 42, 43, 49. Bettendorf und Wüllner, Jahresber. f. 1868, 66. Dewar, Jahresber. f. 1872, 54. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 549 bis 557. — (3) Jahresber. f. 1869, 82 u. 83. — (4) Vgl. Jahresber f. 1847 u. 1848, 86; vgl. auch Jahresber. f. 1869, 93.

Temperaturgrenze	Mittlere spec. Wärme nach Regnault	Verbesserte spec. Wärme	Berechnet nach der Formel	Beob.-Rechnung
110 bis 20°	1·0054	1·0112	1·0103	+ 0·0009
119 bis 23°	1·0063	1·0123	1·0117	+ 0·0005
134 bis 25°	1·0068	1·0126	1·0137	— 0·0011
157 bis 26°	1·0085	1·0148	1·0163	— 0·0015
173 bis 24°	1·0114	1·0176	1·0179	— 0·0002
188 bis 29°	1·0157	1·0215	1·0200	— 0·0015.

Aus den hier zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daſs die Formel $c = 1 + 0{\cdot}00022\ (t - 18^0)$ sich den Beobachtungen so genau anschlieſst, als man von diesen Versuchen erwarten kann, während Regnault's (1) eigene Formel mit 3 Gliedern die von Ihm angenommenen Daten Seiner Beobachtung ziemlich ungenau darstellt. Nimmt man an, daſs auch in der Nähe des Gefrierpunktes die spec. Wärme des Wassers sich nach demselben Gesetze ändert, so kann statt obiger Formel mit hinlänglicher Genauigkeit gesetzt werden $c = 0{\cdot}00022\ t$, worin jetzt die spec. Wärme des Wassers bei 0^0 als Einheit angenommen ist.

E. Wiedemann (2) macht eine vorläufige Mittheilung über ein neues Verfahren zur *Bestimmung der spec. Wärme der Gase*, welches Er besonders zur Ermittelung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmecapacität der Gase und Dämpfe anwenden will.

A. Kurz (3) giebt eine zweite (4) Notiz über eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft, veranlaſst durch Bemerkungen von Kohlrausch (5).

J. J. Müller (6) baut auf die Grundgleichungen der Wärmelehre mathematische Entwickelungen bezüglich der *specifischen Wärme gesättigter Dämpfe.*

A. Wüllner (7) hat die *Ausdehnung des Quecksilbers* nach den Versuchen von Regnault (8) erörtert und findet auch die Gleichung von Bosscha (9) $V_t = V_0 \,.\, e^{0{\cdot}00018077\,t}$

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 86. — (2) N. Arch. ph. nat. 51, 78. — (3) Pogg. Ann. 151, 173. — (4) Die erste im Jahresber. f. 1869, 91. — (5) Jahresber. f. 1873, 57. — (6) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 227. — (7) Pogg. Ann. 153, 440 bis 447. — (8) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 70. — (9) Vgl. auch Jahresber. f. 1869, 82.

aus mehreren Gründen nicht befriedigend. Wüllner hat eine neue Formel für die Ausdehnung des Quecksilbers berechnet, welche die sämmtlichen Versuche von Regnault mit einer merkwürdigen Genauigkeit wiedergiebt. Die Beobachtungen von Regnault sind so geführt, daſs er die Höhe H_1 einer Quecksilbersäule von der Temperatur T bestimmte, welche einer Quecksilbersäule von der Temperatur ϑ und der Höhe H sowie einer kleinen Quecksilbersäule von der Temperatur t das Gleichgewicht hält. Die Temperatur t war nur wenig von der Temperatur ϑ verschieden. Ist D die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, so führt die Beobachtung unmittelbar zu der Gleichung

$$H_1 \frac{D}{1 + \alpha T} = H \frac{D}{1 + \alpha \vartheta} + h \frac{D}{1 + \alpha t}.$$

Regnault löst dann die Gleichung nach $1 + \alpha T$ auf und setzt zunächst auf der anderen Seite der Gleichung für α den Dulong'schen Werth; der sich so bei der ersten Berechnung ergebende Werth von α wird dann nochmals aus der rechten Seite eingesetzt und die vorige Rechnung wiederholt u. s. w. Bosscha hat dagegen mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daſs man viel richtiger die Gleichung auf die Form bringe

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \vartheta} = \frac{H_1}{H + h \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}} = A.$$

Da ϑ und t sehr nahe beisammen liegen und h gegen H nur sehr klein ist, so genügt es, auf der rechten Seite für α den Dulong'schen Werth einzusetzen, und dann liefert jeder Versuch einen Werth von A. Nimmt man nun an, daſs α von der Form ist $\alpha = a + bt + ct^2$, so liefert jeder Versuch die Gleichung

$$\frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3} = A,$$

$$a(T - A\vartheta) + b(T^2 - A\vartheta^2) + c(T^3 - A\vartheta^3) = A - 1.$$

Diese Form hat Wüllner zur Rechnung angewandt und dabei die von Bosscha berechneten, in seiner zweiten Tabelle mitgetheilten und in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Werthe von A benutzt. Als Temperaturen T und ϑ sind natürlich die direct von Regnault angegebenen Werthe eingesetzt. Die

mit Benutzung sämmtlicher von Bosscha in 35 Beobachtungen zusammengezogenen Messungen von Regnault nach der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe von a, b und c sind folgende : log a = 0·2580814 — 4 . . a = 0·000181163; log b = 0·0627391 — 8 . . b = 0·000000011554; log c = 0·3260852 — 11 . . c = ·0·000000000021187. — Die nachfolgende Tabelle liefert eine Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung und ist nach steigenden Temperaturen geordnet. Die erste Columne giebt die von Bosscha den Beobachtungen gegebene Nummer nebst der Angabe, welcher der 4 Reihen von Regnault die Beobachtung angehört; die zweite die Temperaturen T, die dritte die Temperaturen ϑ; die vierte die von Bosscha aus den Beobachtungen berechneten Werthe von A; die fünfte die nach Wüllner's, die sechste die nach Regnault's, die siebente die nach Bosscha's Formel berechneten Werthe von A. Die folgenden 3 Columnen zeigen die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung unter D, nach Wüllner's, unter D_2 nach Regnault's, unter D_3 nach Bosscha's Formel. Die Vergleichung der Rubriken D_1 und D_2 zeigt, daſs die neue Gleichung die beobachteten Werthe in ihrem ganzen Verlaufe besser wiedergiebt als die Gleichung von Regnault, während die Vergleichung der Werthe D_1 und D_3 zeigt, daſs die neue Gleichung der Bosscha'schen vorzugsweise in den Temperaturen über 250° überlegen ist, in denen die neue Gleichung die Beobachtungen ebenso vollkommen wiedergiebt wie in den niedrigen Temperaturen. In den Temperaturen unter 250° giebt die neue Formel die Beobachtungen eben so gut wieder, wie die Bosscha'sche. — Der *mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers* von 0° bis 100° wird hiernach nicht unbeträchtlich gröſser als nach der Gleichung von Regnault, er wird 0·00018253 anstatt 0·00018153; besonders aber wird hiernach der Ausdehnungscoëfficient in niederen Temperaturen gröſser; denn während Regnault für den Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 30° den Werth 0·00017976 giebt, wird er nach dieser Gleichung 0·00018153, also etwa 1 Proc. gröſser.

Nr. des Versuchs	T	ϑ	*Ausdehnung des* A beobachtet	A nach Wüllner's Formel
22 IV	24·07°	10·37°	1·002461	1·002418
23 IV	64·19	10·60	9769	9742
5 II	68·13	17·60	9208	9212
1 I	75·18	17·96	10405	10401
24 IV	77·42	10·68	12203	12155
25 IV	80·19	10·82	12642	12630
6 II	85·98	17·65	12381	12435
2 I	90·22	18·03	13062	13142
3 I	100·52	18·14	14942	15009
26 IV	121·46	10·55	20298	20241
27 IV	122·74	10·72	20458	20466
7 II	123·46	17·79	19260	19327
11 III	124·06	19·33	19074	19120
28 IV	127·72	10·83	21401	21366
29 IV	128·60	10·88	21575	21530
4 I	132·14	18·01	20814	20856
12 III	138·76	19·38	21834	21822
13 III	140·12	19·54	22046	22047
30 IV	146·90	10·99	24917	24889
8 II	147·18	17·95	23575	23622
14 III	159·25	19·77	25520	25551
9 II	166·33	18·14	27118	27170
15 III	169·16	19·20	27481	27501
31 IV	176·21	10·97	30379	30350
32 IV	179·64	11·10	30971	30970
10 II	198·79	18·28	33104	33211
33 IV	205·07	10·99	35774	35767
16 III	205·57	19·23	34362	34308
17 III	223·22	18·59	37672	37752
34 IV	241·63	11·25	42634	42623
18 III	257·87	18·71	44230	44305
35 IV	281·01	11·36	50213	50166
19 III	287·45	18·86	49919	49948
20 III	289·41	18·87	50298	50311
21 III	299·19	18·88	52199	52199

Fizeau (1) bemerkt, daſs nach der von Jannettaz (2) beobachteten ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit von schiefrigen Gesteinen in verschiedenen Richtungen dieselben nicht als isotrop betrachtet werden dürfen. Ein ähnlicher Schluſs ergebe sich auch aus Seinen demnächst zu veröffentlichenden Beobachtungen über die Ausdehnung dieser Felsarten unter dem Einfluſs der Wärme. Auch die mit dem Hammer oder Münzstock geschlagenen Metalle zeigen eine verschiedene *Wärmeausdehnung*

(1) Compt. rend. 78, 1205. — (2) Dieser Bericht S. 78.

Quecksilbers.

A nach Regnault's Formel	A nach Bosscha's Formel	D_1	D_2	D_3
1·002395	1·002428	+ 0·000043	+ 0·000067	+ 0·000033
9677	9751	+ 27	+ 92	+ 18
9153	9220	— 4	+ 55	— 12
10338	10406	+ 4	+ 67	— 1
12075	12167	+ 48	+ 128	+ 86
12546	12639	+ 12	+ 96	+ 3
12369	12438	— 54	+ 12	— 57
13071	13146	— 80	— 9	— 82
14937	15014	— 67	+ 5	— 72
20174	20275	+ 57	+ 124	+ 23
20383	20480	— 8	+ 75	— 22
19220	19299	— 67	+ 40	— 39
19047	19127	— 46	+ 27	— 53
21278	21382	+ 35	+ 123	+ 19
21439	21543	+ 45	+ 136	+ 32
20781	20861	— 42	+ 33	— 47
21757	21830	+ 12	+ 77	+ 4
21977	22053	— 1	+ 69	— 7
24801	24901	+ 28	+ 116	+ 16
23600	23655	— 47	— 25	— 80
25487	25558	— 31	+ 33	— 38
27134	27170	— 52	— 14	— 52
27438	27499	— 20	+ 43	— 18
30274	30350	+ 29	+ 105	+ 29
30894	30950	+ 1	+ 77	+ 21
33160	33190	— 107	— 54	— 86
35695	35740	+ 7	+ 79	+ 34
34262	34283	+ 54	+ 100	+ 79
37714	37710	— 80	— 42	— 28
42642	42565	+ 11	— 8	+ 69
44276	44210	— 75	— 46	+ 20
50098	49992	+ 47	+ 115	+ 221
49917	49785	— 24	+ 2	+ 134
50295	50154	— 13	+ 3	+ 144
52178	52013	0	+ 21	+ 186.

in verschiedenen Richtungen und die ursprüngliche Gleichartigkeit kehrt erst durch genügend andauernde hohe Temperatur zurück. Es erweisen diefs einige Werthe des Ausdehnungscoëfficienten einer *Platin*stange mit 10 Proc. *Iridium* (1) :

Ausdehnungscoëfficient	vor der Zusammendrückung	0·000008864
„	nach der Zusammendrückung unterm Stock	9020
„	nach einmaligem Ausglühen bei 1800° .	8905
„	nach zweimaligem „ „ „ .	8896.

(1) Vgl. H. Deville u. Debray, Jahresber. f. 1878, 291.

G. F. Rodwell (1) beschreibt Versuche über die *Wirkung der Wärme auf Jodsilber* (2), aus denen Er folgende Hauptergebnisse zieht : 1) Das Jodsilber besteht in 3 allotropischen Zuständen, indem es zwischen 116⁰ und seinem Schmelzpunkt von ungefähr 450⁰ eine plastische zähe amorphe röthliche durchscheinende, unterhalb 116⁰ eine zerbrechliche opake grüngraue krystallinische und nach dem Schmelzen und Ausgiefsen in kaltes Wasser eine amorphe, sehr zerbrechliche gelbe opake Masse darstellt. 2) Das Jodsilber besitzt ein Dichtemaximum um 116⁰ herum, bevor es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. 3) Beim Abkühlen von geschmolzenem Silberjodid beobachtet man in dem Augenblick der Erstarrung eine sehr beträchtliche Zusammenziehung, bei weiterem Abkühlen eine geringe regelmäfsige Zusammenziehung, bis um 116⁰ herum eine plötzliche Ausdehnung erfolgt beim Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, wonach sich die Masse bei fernerem Abkühlen wenig ausdehnt, indem der Contractionscoëfficient mit der Temperatur abnimmt.

W. C. Röntgen (3) hat die Senarmont'sche (4) Methode zur Bestimmung der isothermen Flächen in Krystallen abgeändert. Eine recht sauber geputzte Krystallplatte, z. B. eine parallel zur Axe geschliffene Quarzplatte, wird ziemlich stark angehaucht, und zwar so, dafs der Hauch in gleichmäfsiger Schicht, nicht in gröfseren Tropfen, die Platte überdeckt; wird sodann eine in einer Flamme stark erwärmte Metallspitze senkrecht auf die Mitte der Platte gesetzt, so beobachtet man, dafs der Hauch um die Spitze in einer scharf begrenzten ellipsenförmigen Figur verdunstet. Man kann nun den Versuch bei einer beliebigen Gröfse der Figur unterbrechen und dieselbe durch rasches Aufstreuen von Lycopodium fixiren; klopft man nämlich nach dem Bestäuben die Platte vorsichtig ab, so bleibt das Lycopodium an den Stellen haften, wo der Hauch nicht

(1) Chem. News **30**, 288; **31**, 4. — (2) Vgl. Fizeau, Jahresber. f. 1867, 44. — (3) Pogg. Ann. **151**, 603; dazu eine Berichtigung in Pogg. Ann. **152**, 367. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101.

verdunstet war, und zwar wird die freigelassene ellipsenförmige Figur so äufserst scharf von dem Pulver begrenzt, dafs eine Messung der Dimensionen mit grofser Genauigkeit vorgenommen werden kann. — Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von Versuchen mit zwei parallel der Axe geschliffenen quadratischen *Quarz*platten von ungefähr 17 mm Seitenlänge. Die Messung geschah mit einer Theilmaschine und als Einheiten sind Millimeter gewählt :

Grofse Ellipsen-Axe :	2·090	2·180	2·698	2·785	3·100	3·155	3·236
Kleine Ellipsen-Axe :	1·580	1·630	2·050	2·100	2·360	2·424	2·488
Axenverhältnifs :	1·323	1·337	1·313	1·326	1·314	1·301	1·303
Grofse Ellipsen-Axe :	3·316	3·378	3·416	3·801	4·618	4·650	4·755
Kleine Ellipsen-Axe :	2·520	2·565	2·621	2·912	3·529	3·620	3·680
Axenverhältnifs :	1·316	1·317	1·303	1·305	1·308	1·285	1·292
Grofse Ellipsen-Axe :	4·965	4·965	5·430	5·580	5·610	5·650	
Kleine Ellipsen-Axe :	3·860	3·860	4·260	4·340	4·380	4·340	
Axenverhältnifs :	1·289	1·287	1·274	1·286	1·281	1·302	

Ed. Jannettaz (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Wärmeleitung* auf *Gesteine* ausgedehnt, nachdem Er (3) die Anwendung eines doppelt brechenden Prisma's zur Bestimmung der Axen von Ellipsen erprobt hatte.

Thonschiefer und krystallinische Schiefer.

	Axenverhältnifs der Ellipsen.
Talkschiefer, grün, durchscheinend, aus den vereinigten Staaten	2·007
Thonschiefer, imprägnirt von Eisenoxydul, oktaëdrisch, von Deville (Ardennen)	1·988
Glimmerschiefer, grau, feinkörnig, von Aurillac (Cantal) . .	1·82
Talkschiefer, eisenhaltig, den Itacolumiten angehörig, von Guyane	1·78
Thonschiefer, von Angers (Maine und Loire)	1·6
Gneifs, vom oberen St. Gotthard gegen Airolo . . .	1·5
Leptynolith, sehr glimmerhaltig und sehr schiefrig, aus dem Thal von Tignes (Tarentaise)	1·5
Thonschiefer, aus der Steinkohlenformation	1·28
Leptynit, glimmerreich, veilchenblau, granathaltig, sehr deutlich schieferähnlich, von Tholy (Vogesen), Sammlung Mougeot	1·15

(1) Compt. rend. **78**, 1202. — (2) Jahresber. f. 1872, 3. — (3) Compt. rend. **78**, 413.

	Axenverhältniſs der Ellipsen.
Serpentin, in faltigen Blättern, wahrscheinlich aus den Alpen, Sammlung von Drée	1·15
Gneiſs, sehr feinkörnig, in Chloritschiefer übergehend, aus dem Thal Anzasca (Monte Rosa)	1·18
Gneiſs, aus dem Thal von Aoste (Piémont)	1·06
Gneiſs, aus der Umgegend von Lyon	Kreis
Gneiſs, mit zwei nahezu rechtwinkeligen Spaltungsrichtungen, im Mittel	1·2

Faserige Mineralien.

Kalk-Alabaster-Concretionen, aus sehr kleinen Prismen zusammengefügt	1·06
Hier ist die groſse thermische Axe wie die Hauptaxe rechtwinkelig auf die Richtung der allmählichen Ablagerung.	

Nichtschieferige Felsarten und Mineralien.

Jaspis, flach	Kreis
Kalkalabaster, sehr eng gestreift, mit splitterigem Bruch, vom Montmartre	Kreis
Palmholz, versteinert, den Fasern parallel geschnitten . .	Kreis
Schnitt eines Stengels einer versteinerten *Dicotylédone*, parallel den Fasern	Kreis
Malachit-Concretionen, parallel gestreift, fast gradlinig . .	Kreis
Serpentin, compacter	Kreis
Pegmatit, feinkörnig, aus Ungarn	Kreis
Schrift-*Pegmatit*, ... Ellipse mit einer wie die Hauptaxen der Quarzkrystalle liegenden Axe.	

Nach den vorliegenden Beobachtungen pflanzt sich die Wärme leichter entlang denjenigen Oberflächen, Ebenen und Linien fort, zwischen welchen die schwächere Cohäsion besteht.

Auch A. S. Herschel (1) theilt vorläufige Bestimmungen der Wärmeleitung einiger Felsarten mit.

W. Beetz (2) hat die *Leitungsfähigkeit des Glases für Elektricität und Wärme* untersucht für 3 verschiedene Glassorten von bekannter chemischer Zusammensetzung. Nachstehende Uebersicht enthält die gefundenen Werthe :

(1) British Association, Report 1874, 1. Abth., 128. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 28 bis 32.

	1. Spec. Gewicht	2. Schmelzpunkt	3. Leitungswiderstand bei 300° in Mill. Q. E.	4. Zeit der Entladung des Sinuselektrometers	5. Wärmeleitungscoëfficient.
I. Weifses französisches Spiegelglas	2·544	1110°	17746	152	0·04523
II. Bouteillengrünes Glas	2·540	1080°	6252	36	0·04456
III. Schweres Bleiglas	4·701	700°	66010	0	0·04313.

Nach diesen Zahlen hat die unter 4. stehende eigenthümliche Leitungsfähigkeit der Gläser für statische Elektricität gar keinen Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitung unter 3. Das Bleiglas ist bei gewöhnlicher Temperatur der beste Leiter unter den dreien, während es als Elektrolyt weitaus am schlechtesten leitet. Die eigenthümliche Leitungsfähigkeit ist am gröfsten bei dem Glase von dem gröfsten Metallgehalt; die beiden anderen in der Zusammensetzung einander ähnlicheren Glassorten stehen einander auch in der Isolationsfähigkeit näher. Aus den Beobachtungsergebnissen ist bestimmt ersichtlich, dafs die Elektricitäts- und Wärmeleitung in den 3 Glassorten nicht dem gleichen Gesetze folgt, entgegen der Folgerung von Wiedemann und Franz (1). Auch wird das leichtschmelzbarste Glas durchaus nicht bei der niedrigsten Temperatur zum Leiter.

H. Herwig (2) fand das *Wärmeleitungsvermögen* des reinen *Quecksilbers* zwischen 40 und 160° völlig constant. Dadurch ist die Möglichkeit einer Uebereinstimmung mit der Veränderlichkeit des Leitungsvermögens für Elektricität im Sinne des von Wiedemann und Franz (3) aufgestellten Gesetzes völlig ausgeschlossen, wonach das Wärmeleitungsvermögen der Metalle eben so veränderlich wäre wie das elektrische Leitungsvermögen. Dagegen sprechen die Versuchsresultate mit Quecksilber für das Lorenz'sche (4) Gesetz, wonach das Wärmeleitungsvermögen für alle Temperaturen unveränderlich wäre.

(1) Jahresber. f. 1853, 92. — (2) Pogg. Ann. 151, 177 bis 194. — (3) Jahresber. f. 1853, 92. — (4) Jahresber. f. 1872, 52.

Nachdem über das *Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten* nur vergleichende Beobachtungen angestellt worden waren von A. Paalzow (1) und von Fr. Guthrie (2), hat zuerst Lundquist (3) absolute Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmt in einer ausgedehnten Untersuchung über Wasser, Chlornatriumlösung, Zinkvitriollösung und Schwefelsäure, in welcher zunächst das Ergebnifs von Paalzow bestätigt wird, dafs die Leitungsfähigkeiten für Wärme und Elektricität bei den Flüssigkeiten nicht einander proportional sind, und weiter gezeigt wird, dafs bei den Flüssigkeiten das Leitungsvermögen für Wärme viel weniger variirt als jenes für Elektricität. Es ist nun von A. Winkelmann (4) für die nachverzeichneten Flüssigkeiten die beigeschriebene *Wärmeleitungsfähigkeit bezogen auf 1 cm und 1 Secunde* aus Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten der in concentrischen Cylindern eingeschlossenen Flüssigkeiten abgeleitet worden. Aufserdem ist für jede untersuchte Flüssigkeit das spec. Gewicht und die spec. Wärme angegeben :

Flüssigkeit :	Wärmeleitung	Spec. Gewicht	Spec. Wärme
Wasser	0·001540	1	1
Chlornatriumlösung, 33·33 Proc.	0·002675	1·187	0·773
Chlorkaliumlösung, 20 Proc.	0·001912	1·110	0·808
Alkohol	0·001506	0·795	0·600
Schwefelkohlenstoff	0·002003	1·268	0·259
Glycerin	0·000748	1·220	0·612.

P. A. Favre und J. Laurent (5) beschreiben und veranschaulichen durch Zeichnungen einen Apparat zur Bestimmung der *Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten.*

P. A. Favre (6) reclamirt Thomsen (7) gegenüber die Priorität bezüglich der Erkennung des Einflusses der Tempera-

(1) Jahresber. f. 1868, 54. — (2) Jahresber. f. 1868, 55. — (3) Upsala Universitets Årsskrift, nach dem Bericht von A. Winkelmann in Pogg. Ann. 1874, **152**, 481 u. 497. — (4) Pogg. Ann. **152**, 481 bis 498. — (5) Ann. chim. phys. [5] **1**, 433. — (6) Bull. soc. chim. [2] **21**, 487. — (7) Jahresber. f. 1873, 64.

tur auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen, unter Berufung auf frühere (1) Arbeiten.

Berthelot (2) führt unter Zugrundelegung Seiner (3) Formel $Q_\tau - Q_t = U - V$ aus, dafs die *Wärmeentwickelungen bei chemischen Vorgängen* sich mit der Temperatur für den *gasförmigen Zustand* wenig ändern wegen der annähernden Gleichheit der Wärmecapacitäten einerseits der vor, andererseits der nach der Umsetzung vorhandenen Gase; dafs der *flüssige Zustand* im Allgemeinen am ungünstigsten ist zur Vergleichung der bei den Reactionen stattfindenden Wärmeentwickelungen wegen der raschen Aenderung der spec. Wärmen der Flüssigkeiten mit der Temperatur; dafs die Aenderungen der auf den *festen Zustand* (4) bezogenen Wärmeentwickelungen bei einem Wechsel der Anfangstemperatur meist innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

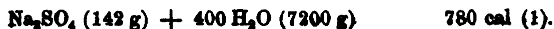
Berthelot (5) hat die *Wärmeentwickelung beim Lösen bei verschiedenen Temperaturen und beim Verdünnen concentrirterer Lösungen* näherer Betrachtung unterzogen. Es sei C die Molekularwärme des Salzes, nH_2O die Wassermenge für Lösung von 1 Mol. Salz, $18n + K$ die Wärmecapacität dieser Lösung. Nach vorliegenden Beobachtungen (6) ist $K < C$ und selbst < 0 für verdünntere Lösungen. Zwischen den Temperaturen τ und t ist die Wärmecapacität der Bestandtheile für sich $U = (18n + C)(\tau - t)$ und diejenige der Lösung $V = (18n + K)(\tau - t)$, folglich $U - V = (C - K)(\tau - t)$ und nach der früher von Berthelot (7) gegebenen Gleichung ist $Q_\tau - Q_t = U - V = (C - K)(\tau - t)$. Ist nun $K < C$, wie diefs z. B. für die Lösungen eines wasserfreien Salzes in einer grös-

(1) Jahresber. f. 1873, 95. Vgl. auch Berthelot, Jahresber. f. 1865, 47; f. 1873, 65; und die folgenden Artikel von Berthelot. — (2) Compt. rend. 78, 1670 bis 1677; Chem. Centr. 1874, 458. — (3) Jahresber. f. 1865, 49. — (4) Siehe auch Berthelot, Jahresber. f. 1873, 76. — (5) Compt. rend. 78, 1722 bis 1730; Chem. Centr. 1874, 462, 472. — (6) Vgl. J. H. Schüller, Jahresber. f. 1869, 93; C. Marignac, Jahresber. f. 1870, 105; J. Thomsen, Jahresber. f. 1870, 95; A. Winkelmann, Jahresber. f. 1873, 61. — (7) Jahresber. f. 1865, 49.

seren Wassermenge stets der Fall ist, und es wird bei einer Temperatur t beim Lösen Wärme gebunden, so wird diese Wärmebindung fortwährend wachsen in dem Maaſse, als die Anfangstemperatur τ abnimmt gegenüber t. Die Wärmebindung wird dagegen um so geringer werden, je höher die Anfangstemperatur wird, bis bei einer gewissen Temperatur die Lösung ohne Wärmebindung und ohne Wärmeentbindung stattfindet. Bei weiterem Steigen der Anfangstemperatur tritt eine mit dieser Temperatur zunehmende Wärmeentbindung ein. Wird umgekehrt bei einer Temperatur t Wärme entbunden, so nimmt mit abnehmender Anfangstemperatur τ die Wärmeentbindung ab, wird bei einer gewissen Grenze gleich 0 und geht bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine wachsende Wärmebindung über. — Für die *Temperatur τ der Lösung ohne Wärmeentwickelung* besteht die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (18\,n + C)(\tau - t) - (18\,n + K)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Qt}{C - K} + t.$$

So z. B. findet nach Berthelot beim Lösen von *wasserfreiem Natriumsulfat* folgende Wärmeentwicklung bei 21·5° statt :


Na_2SO_4 (142 g) + 400 H_2O (7200 g) 780 cal (1).

Es sei nun die Temperatur zu berechnen, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwickelung stattfindet. Für das feste Salz ist die Molekularwärme C = 32·2; diejenige des Anfangssystems = 7200 + 32·2 = 7232·5. Für das Endsystem, d. h. die entstehende Lösung ist

	spec. Wärme	Molekular-wärme	U — V	τ
nach Schüller (2)	0·9835	7222	(7232·5-7222) (τ-21·5)	—52·8°
nach Marignac (3)	0·9805	7199	(7232·5-7199) (τ-21·5)	— 2·8°
nach Thomsen (4)	0·976	7166	(7232·5-7166) (τ-21·5)	+ 9·8°

(1) Für diese Berthelot'sche Abhandlung gilt ausnahmsweise die gewöhnliche Wärmeeinheit. — (2) Jahresber. f. 1869, 94. — (3) Jahresber. f. 1870, 106. — (4) Jahresber. f. 1870, 101.

Die vorstehenden Werthe unter τ berechnen sich nach der Gleichung $Q_t = 780 + (U - V) = 0$, wonach

$$\tau_{NaCl} = -\frac{780}{10 \cdot 5} + 21 \cdot 5 = -52 \cdot 8^0;$$

$$\tau_{KCl} = -\frac{780}{33 \cdot 5} + 21 \cdot 5 = -2 \cdot 8^0; \quad \tau_{Th} = -\frac{780}{66 \cdot 5} + 21 \cdot 5 = 9 \cdot 8^0.$$

Aus unmittelbaren Beobachtungen, welche Berthelot bei $+2{\cdot}5^0$, $+3^0$, $+3{\cdot}9^0$ angestellt hat und welche alle eine kleine Wärmebindung ergaben, bestimmt derselbe die Temperatur, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwickelung stattfindet, zu ungefähr 7°, welcher Werth zwischen den beiden aus den Beobachtungen von Marignac und von Thomsen abgeleiteten liegt. — Die Sicherheit der Berechnung von τ leitet an dem Mifsstand, dafs der Divisor sich als eine kleine Differenz grofser Versuchswerthe darstellt, mithin kleine Fehler in der Bestimmung der letzteren einen verhältnifsmäfsig grofsen Einflufs auf das Ergebnifs der Berechnung haben. Weiterhin liegt der angestellten Berechnung die Voraussetzung zu Grunde, dafs innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sich die Wärmecapacität weder für die Lösung noch für ihre Bestandtheile ändert. — Bezüglich des krystallisirten *Kaliumcarbonats* K_2CO_3, $1^1/_2 H_2O$, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abkühlung löst, lehrt die Rechnung, dafs die Lösung innerhalb der dem Versuch zugänglichen Grenzen bald unter Bindung bald unter Entbindung von Wärme sich vollzieht. Berthelot beobachtete demgemäfs folgende Wärmeentwickelungen:


K_2CO_3, $1^1/_2 H_2O + 360 H_2O$ {bei 17·6° . . . . . — 244 cal; gegen 32° . . . . . + 240 cal.}

Die Wärmeentwickelung 0 mufs nahe 25° liegen. — Entsprechende Berechnungen lehren, dafs die bei gewöhnlicher Temperatur statthabende Wärmebindung beim Lösen null werden und dann in eine Wärmeentbindung übergehen würde

für KCl in 100 H_2O gegen 130°,
für $NaNO_3$ in 100 H_2O gegen 160°,
für KNO_3 in 200 H_2O gegen 200°.

Für die *Verdünnung* einer Lösung von 1 Mol. Salz in n Mol.

Wasser durch weitere n_1 Mol. Wasser wird $U = [18(n + n_1) + K](\tau - t)$ und $V = [18(n + n_1) + K_1](\tau - t)$, demnach

$$Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t).$$

Da nun stets $K > K_1$, so nimmt mit steigender Anfangstemperatur die Wärmeentwickelung beim Verdünnen zu, eine Wärmebindung bei t^0 nimmt also bei steigender Temperatur allmählich ab, wird null und geht in eine zunehmende Wärmeentbindung über. Für die Temperatur der *Verdünnung ohne Wärmeentwickelung* besteht die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{K - K_1} + t.$$

Berthelot (1) betrachtet in gleichem Sinne ferner noch die *Wärmeentwicklungen* bei der *Krystallisation* oder Bildung eines *Niederschlags*, bei der *Coagulation*, bei der Umwandlung eines *amorphen* Körpers in einen *krystallisirten*, kommt auf diejenige bei der *Verdünnung* (2) zurück, schlägt als Differentialmethode zur *Messung der spec. Wärmen verdünnter Lösungen* die Bestimmung der Gröſse $U - V$ durch zwei Mischungsversuche vor, die bei um 10 bis 15° verschiedenen Temperaturen auszuführen sind, wonach die Berechnung nach der obigen (3) Beziehung $U - V = (K - K_1)(\tau - t)$ erfolgt (4), und giebt auch über die Wärmeentwicklung beim *Mischen von Salzlösungen* einige Andeutungen.

Berthelot (5) hat die *Lösungs- und Verdünnungswärme der Salpetersäure* bestimmt. Folgende durch Interpolation aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werthe gelten für 9·7° :

(1) Compt. rend. **79**, 8 bis 15; Chem. Centr. 1874, 652, 665. — (2) Siehe diese Seite oben. — (3) Siehe ebendaselbst. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1873, 65. — (5) Compt. rend. **78**, 769 bis 777; Bull. soc. chim. [2] **22**, 530.

Formel der ursprünglichen Säure $NO_3H + n\,H_2O$	Wärmeentwicklung bei der Verdünnung zu $NO_3H + 200\,H_2O$
NO_3H	7,15 cal (1)
$NO_3H + 0{\cdot}5\,H_2O$	5·15
1·0	3·84
1·5	3·02
2	2·32
3	1·42
4	0·79
5	0·42
6	0·20
7	0·06
7·5	0·00
8	— 0·04
10	— 0·09
15	— 0·24
20	— 0·18
40	— 0·09
100 H_2O	— 0·03.

Aus dem Verlauf der Verdünnungswärmen schliefst Berthelot auf das Bestehen des Hydrats $NO_3H + 2\,H_2O$ (2). Derselbe hält die Beobachtung von Thomsen (3), wonach die Wärmeabsorption bei der Verdünnung für eine 80 H_2O und 160 H_2O enthaltende Säure wieder in eine Wärmeentbindung umschlägt, für irrig. Der Einflufs der Temperatur ist aus der Formel $Q_T - Q_t = U - V$ zu erschliefsen. Indem $NO_3H + n\,H_2O$ zu $NO_3H + 200\,H_2O$ wird, ist $n < 200$ und dafür stets $U > V$, wonach die Verdünnungswärme fortwährend mit der Temperatur zunimmt. Aus den Versuchen von Hefs, von Thomsen (4) und von Berthelot über die spec. Wärme dieser Lösungen findet man für

$n = 0 : U - V = 0{\cdot}040\,(T - t)$; $n = 10 : U - V = 0{\cdot}0181\,(T - t)$;
$n = 20 : U - V = 0{\cdot}0116\,(T - t)$; $n = 40 : U - V = 0{\cdot}0051\,(T - t)$;
$n = 80 : U - V = 0{\cdot}001\,(T - t)$.

(1) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so grofs als die gewöhnliche; vgl. Jahresber. f. 1871, 87, (2). — (2) Vgl. die gegentheilige Ansicht von Thomsen, dieser Bericht S. 84. — (3) Jahresber. f. 1873, 74. — (4) Jahresber. f. 1870, 97.

Die *Molekularvolume* der *Salpetersäurelösungen* sind annähernd ausgedrückt durch

$$V = 18n + 29 + \frac{89}{n + 3 \cdot 2}.$$

Berthelot (1) hat die thermischen Verhältnisse des krystallinischen *Schwefelsäurehydrats* SO_4H_2, H_2O untersucht:

SO_4H_2, H_2O fest + 400 H_2O	7·12
SO_4H_2, H_2O flüssig + 400 H_2O	10·80
woraus die Schmelzwärme von SO_4H_2, H_2O	3·68 (2)
SO_4H_2 flüssig + H_2O flüssig = SO_4H_2, H_2O flüssig 16·92–10·80 =	6·12
SO_4H_2 fest + H_2O fest = SO_4H_2, H_2O fest 16·06–7·12–1·44 =	7·50.

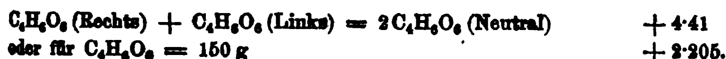
Auf das Bestehen eines zweiten Schwefelsäurehydrats SO_4H_2, H_2O (3) selbst in flüssigem Zustande kann nach Berthelot schon aus thermischen Eigenschaften geschlossen werden. Denn wenn man nach Favre und Quaillard (4) 1 Mol. SO_4H_2 nach und nach mit $^1/_8$, $^1/_4$ . . . Mol. Wasser mischt, so sind bis zum Zusatz von 1 Mol. H_2O die Wärmeentwicklungen proportional der Wassermenge, während darüber hinaus die Werthe rasch abnehmen. Auch Dampfspannungen und die Wärmecapacität werden als Belege angezogen.

Berthelot und Jungfleisch (5) bestimmten die *Lösungswärmen der vier Weinsäuren* bezogen auf je $C_4H_6O_6 = 150$ g:

Rechtsweinsäure,	1 Thl. in 40 Thl. Wasser bei 9·7°	— 3·275 cal
Linksweinsäure,	„ „ „ „ „ „	— 3·270
Traubensäure,	„ „ „ „ „ „	— 5·420
Inactive Weinsäure	„ „ „ „ „ „	— 5·240.
Auflösung der beiden activen Säuren entwickelt 3·275 . 2 =		— 6·55
Mischung der beiden Lösungen entwickelt		— 0·120
Abscheidung der festen trocknen Traubensäure entwickt 5·42 . 2 =		— 10·84.

Hieraus ergiebt sich für die Reaction der festen Körper als *Bildungswärme der Traubensäure*:

(1) Compt. rend. **78**, 716; Chem. Centr. 1874, 284. — (2) Diese Zahl übertrifft bedeutend die Schmelzwärme des Monohydrats SO_4H_2 = 0·86 cal, und selbst die Summe der Schmelzwärmen dieses Hydrats und des Wassers 0·86 + 1·44 = 2·30 cal. — (3) Vgl. die gegentheilige Ansicht von Thomsen, dieser Bericht S. 84. — (4) Jahresber. f. 1860, 84. — (5) Compt. rend. **78**, 711 bis 719; Chem. Centr. 1874, 268.



$C_4H_6O_6$ (Rechts) + $C_4H_6O_6$ (Links) = $2\,C_4H_6O_6$ (Neutral) +4·41
oder für $C_4H_6O_6$ = 150 g +2·205.

Berthelot (1) theilt eine weitere (2) thermische Beobachtung bezüglich der Aenderung der *Cohäsion von Niederschlägen* mit:



KJ (in 8 l) + NO_3Ag (in 2 l) {nach 1 Minute 23·1 cal (3); nach 3 bis 4 Minuten 26·4}

J. Thomsen (4) sucht in einer Untersuchung über die *Constitution der Chlorwasserstoffsäure* (5) darzuthun, dafs die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs sehr wahrscheinlich ein Hydrat von der Zusammensetzung H_2O . ClH enthalte, welches als das eigentliche Säuremolekül zu betrachten sei, und dafs demnach die chlorwasserstoffs. Salze, d. h. die wasserhaltigen Chlorverbindungen der Metalle, welche für jedes darin enthaltene Chloratom die Bestandtheile eines Moleküls Wasser enthalten, als wasserfreie chlorwasserstoffs. Salze zu bezeichnen sind. Als Stützpunkte dienen 1. die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbindungen mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Molekül Wasser mehr enthalten als diese; 2. das spec. Gew. und die spec. Wärme der wässerigen Säure; 3. die Wärmeerscheinungen bei der Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser wie auch beim Vermischen der wässerigen Säure mit Wasser. Thomsen findet in den Formeln der nachverzeichneten Säuren eine gewisse Uebereinstimmung:

Ameisensäure	H . CO . OH
Chlorwasserstoffsäure	H . ClH . OH
Unterphosphorige Säure	H . POH . OH

J. Thomsen (6) betrachtet das von Berthelot (7) behauptete Bestehen verschiedener bestimmter *Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren* als nicht erwiesen. Bezüglich

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 58. — (2) Jahresber. f. 1871, 107. — (3) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so grofs als die gewöhnliche; vgl. Jahresber. f. 1871, 87, (2). — (4) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 135 bis 149; Chem. Centr. 1874, 217. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1873, 41. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 772; siehe auch Jahresber. f. 1873, 41. — (7) Jahresber. f. 1873, 40 und dieser Bericht S. 81 u. 82.

des *Schwefelsäurehydrats* SO_4H_2, H_2O finde sich die von Berthelot behauptete Proportionalität der Wärmeentwicklungen beim Mischen von 1 Mol. SO_4H_2 mit Bruchtheilen eines Moleküls Wasser durchaus nicht in den angerufenen Versuchen von Favre und Quaillard (1) und auch nicht in Seinen (2) Bestimmungen. Auch für das *Salpetersäurehydrat* NO_3H, 2 H_2O seien die Berthelot'schen (3) Bestimmungen der Mischungswärmen der Salpetersäure mit Wasser nicht beweisend und Seine eigenen (4) geben eine continuirliche Wärmeentwicklung bis zu 5 H_2O, also durchaus keine Andeutung eines Hydrats NO_3H, 2 H_2O.

Berthelot (5) stellt Thomsen gegenüber die verschiedenartigen Gründe zusammen für das Bestehen von bestimmten *Hydraten der gelösten Säuren und Alkalien*: das Vorkommen bestimmter Hydrate im festen Zustand, welches auf das Bestehen der nämlichen und entsprechender in Lösungen schließen lasse; die ungleiche Dampfspannung wasserfreier Körper und ihrer Hydrate; entgegengesetzte chemische Umsetzungen bei verschiedener Concentration und die damit verbundenen Wärmeentwicklungen; die Fällung gewisser Salze wie der Alkalichloride durch concentrirte Wasserstoffsäuren; den Verlauf der Wärmeentwicklungen beim Vermischen der Säuren mit verschiedenen Wassermengen.

Nach Duvernoy (6) findet bei der *Lösung* derjenigen Stoffe, welche keine deutliche krystallinische Structur haben, sondern sich dem amorphen Zustande mehr oder weniger nähern, wie Gummi, Harze, Pflanzenextracte u. dergl., häufig Wärmeentwicklung, oder wo eine merkliche Veränderung der Temperatur nicht wahrzunehmen ist, doch jedenfalls keine Verminderung derselben statt. Es zeigen dieſs folgende Beobachtungen, bei

(1) Jahresber. f. 1860, 84. — (2) Jahresber. f. 1870, 129. — (3) Dieser Bericht S. 81. — (4) Jahresber. f. 1873, 73. — (5) Bull. soc. chim. [2] **22**, 536; vgl. auch Jahresber. f. 1873, 40 u. 84 und diesen Bericht S. 81 u. 82. — (6) Württemberg. naturw. Jahreshefte 1874, **30**, 177 bis 196; Chem. Centr. 1874, 428, 440.

welchen die Temperatur des Lösungsmittels zwischen 15 und 20° betrug:

Stoff	Lösungsmittel	Temperatur-erhöhung
Gummi arab.	Wasser	1 bis 1·5°
Dextrin	"	1·6°
Malzextract, trockenes	"	1·5 bis 2°
Caramel	"	1·5°
Süfsholzsaft	"	1·5°
Myrrhe	"	1·5 bis 2°
Catechu	"	0·5 bis 0·8°
Kino	Weingeist	2·5°
Sandarac	"	1·5 bis 2°
Guajac	"	1·5 bis 2°
Benzöeharz	"	1 bis 2°
Jalappenharz	"	1°
Tafellack	"	1°
Drachenblut	"	1° u. darüber
Catechu	"	0·8 bis 1°.

Gepulverter Hut- oder Kandiszucker ergaben bei ihrer Lösung in der entsprechenden Menge destillirten Wassers von 16° ein Sinken der Temperatur um 2 bis 3°; wurde dagegen geschmolzener amorpher Zucker, sog. Gerstenzucker, gepulvert in etwas Wasser von 15° gelöst, so stieg das Thermometer während der Lösung auf 18° und darüber. Auf diese und ähnliche Versuche gründet Duvernoy Betrachtungen über den krystallinischen und amorphen Zustand.

Nach Berthelot (1) finden bei den *Kältemischungen* folgende 3 Vorgänge entweder einzeln oder gleichzeitig statt. 1. Umwandlung eines flüssigen oder eines festen Körpers in Gas (Verdampfung von Aether oder schwefliger Säure, Dicarbonat mit einer Säure). 2. Verflüssigung eines festen Körpers durch Mischen mit einem flüssigen (Auflösung von Salzen) oder mit einem anderen festen Körper (krystallisirte Schwefelsäure und Schnee, Chlorcalcium und Schnee u. s. w.). 3. Chemische Re-

(1) Compt. rend. **78**, 1173; Monit. scientif. [3] **4**, 586; Chem. Centr. 1874, 347; Dingl. pol. J. **212**, 239; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 202.

action innerhalb einer Flüssigkeit, unter Entstehung von Substanzen, deren Auflösung mehr Wärme absorbirt als die der Componenten (gelöste alkalische Acetate und gelöste Weinsäure nach Berthelot's Versuchen), oder besser unter Bildung von Körpern, welche durch Wasser Zersetzung erleiden, wie z. B. die Salze der schwachen Säuren (kohlens. Ammoniak gebildet durch Mischen von kohlens. Alkali mit schwefels. oder salpeters. Ammoniak), die sauren Salze u. s. w. — Welche von diesen 3 Reactionen man auch anwendet, die *Temperaturerniedrigung* $t - t_1$ kann berechnet werden aus der bei der Reaction absorbirten Wärmemenge Q_t, den Gewichtsmengen p, p_1 der Producte, unter welche sich diese Wärmemenge vertheilt, und deren spec. Wärmen c, c_1 nach der Gleichung

$$t - t_1 = \frac{Q_t}{\Sigma pc}.$$

Diese Temperaturerniedrigung ändert sich mit der Anfangstemperatur t, erreicht aber ihre Grenze mit dem Erstarrungspunkte der Gemenge, wonach es unmöglich wird, die Temperatur beliebig tief zu erniedrigen. — Die Wärmeentwicklung beim Mischen von *Schnee mit dem krystallisirten Dihydrat der Schwefelsäure* SH_2O_4, H_2O ist die Summe dreier Einzelwirkungen, nämlich der Schmelzung dieses Hydrats, welche mit Wärmebindung, der Schmelzung von Eis, welche ebenfalls mit Wärmebindung, und endlich der Verbindung der beiden Flüssigkeiten, welche mit Wärmeentbindung verknüpft ist :

Schmelz. v. SH_2O_4, H_2O giebt (1)	— 3680 cal (2)	— 18080 cal.
„ „ $17 H_2O$ „ (n. Desains) — 1430 . 17 =	— 24810 „	
Verbindung von SH_2O_4, H_2O mit $17 H_2O$ giebt .	+ 9800 „	

Dieses ist die für 422 g des Gemenges absorbirte Wärmemenge. Um hieraus die Temperaturerniedrigung zu berechnen, hat man diese Wärmeentwicklung durch die Wärmecapacität der entstandenen Mischung für eine Temperaturerhöhung um 1°, d. h. durch

(1) Siehe diesen Bericht S. 82. — (2) Für diese Berthelot'sche Abhandlung gilt ausnahmsweise die gewöhnliche Wärmeeinheit.

das Product des Gewichts der Mischung und der spec. Wärme zu theilen. Man hat so

$$t - t_1 = \frac{-18080}{422 \cdot 0{\cdot}818} = -52{\cdot}6^0.$$

Wenn man von einer niedrigeren Anfangstemperatur ausgeht, indem man die Bestandtheile der Mischung vorher abkühlt, so findet man mit Hülfe der Berthelot'schen (1) Formel $Q_{T} = Q_t - U + V$ und der spec. Wärmen der Mischung und der Mischungsbestandtheile, daſs die absorbirte Wärme sich um ungefähr $^1/_{110}$ für jeden Grad der Anfangstemperatur unter 0⁰ vermehrt. Geht man von —20⁰ aus, so würde hiernach die Temperaturänderung —62⁰ betragen. — Das flüssige *Schwefelsäuremonohydrat* SH_2O_4 absorbirt beim Mischen mit 18 H_2O in festem Zustand nur 8050 cal und erzeugt beim Ausgang von 0⁰ eine Temperatur von —23·7⁰. — Die durch solche Gemenge zu erzeugenden Kältegrade sind um so beträchtlicher, je stärker man die zu mischenden Substanzen vorher abkühlt. Die Grenze ist einzig und allein durch den Erstarrungspunkt der wässerigen Schwefelsäuregemenge gegeben, aber dieser liegt auſserordentlich tief. — Man findet die Angabe, daſs eine Kälte von — 32·5⁰ erzeugt werden kann durch 3 Th. Schnee und 1 Th. flüssiger Schwefelsäure, welche $^1/_5$ ihres Gewichts Wasser enthält. Würde man die Materialien vorher auf —7⁰ abkühlen, so würde die Temperatur auf —51⁰ sinken. Seit dem 18. Jahrhundert hat man gelernt, das Quecksilber gefrieren zu lassen durch ähnliche Mischungen von Schnee und verdünnter Schwefelsäure. In neueren Versuchen erhielten Pierre und Puchot nur —26⁰ mit einer Mischung von 3 Th. krystallisirtem Dihydrat und 8 Th. gestoſsenem Eis. — Im vorigen Jahrhundert arbeitete man namentlich mit Gemengen von verdünnter *Salpetersäure* und *Schnee*, um das Quecksilber zum Erstarren zu bringen. Die betreffende Berechnung ergiebt für Salpetersäure NO_3H, $1^1/_2\,H_2O$ beim Mischen mit ihrem zweifachen Gewicht Schnee, 10 H_2O, beim

(1) Jahresber. f. 1865, 49.

Ausgang von 0^0 eine Wärmeabsorption von 11000 cal und eine Temperaturerniedrigung von -56^0. — Alle bis jetzt durch den Versuch gefundenen Zahlen bleiben hinter den theoretischen zurück, weil die Wärmebindung sich auch auf die Umhüllungen der gemengten Substanzen erstreckt und durch Strahlung erhebliche Verluste eintreten, hauptsächlich aber weil ein Theil des Eises ungeschmolzen bleibt.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben Ihre Untersuchungen über die *Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen von Salzen* (2) auf mehr und mehr concentrirte Lösungen ausgedehnt und theilen zunächst unter der Ueberschrift „über die *Dissociation der krystallisirten Salze*“ die *Dichtigkeit* der Salze und ihrer mehr und mehr concentrirten Lösungen mit. In den folgenden Tabellen umfaſst die erste Hälfte die Versuche für die Auflösung des wasserhaltigen Salzes und die zweite die sich daraus für das wasserfreie Salz ableitenden Werthe, von welchen eine gewisse Zahl durch unmittelbare Auflösung des wasserfreien Salzes controlirt wurde. N giebt in Grammen die Anzahl der wasserhaltigen oder wasserfreien Salzäquivalente an in 1 kg Wasser; D die Dichte der entsprechenden Lösungen; V das Volum, welches man in Cubikcentimetern erhält, indem man das Gesammtgewicht von Wasser und Salz durch die Dichte D theilt; v die successiven Volumzunahmen, welche durch jedes weitere Aeq. des gelösten Salzes hervorgebracht werden. D_1 ist die Dichte des Salzes im festen Zustand; v_1 das Volum von 1 Aeq. $= \frac{p}{D_1}$:

(1) Compt. rend. **79**, 968 bis 976 u. 1036 bis 1041; Chem. Centr. 1874, 776. — (2) Jahresber. f. 1872, 75, 80; f. 1873, 87.

	$\frac{Cl_2Ca,\ 6\ H_2O}{2}$, p = 109·5 g, t = 24·3°			$\frac{Cl_2Ca}{2}$, p = 55·5 g, t = 24·3°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·041	1066	66	1·043	1012	12
2	1·076	1133	67	1·084	1025	13
3	1·106	1201	68	1·122	1039	14
4	1·133	1269	68	1·159	1054	15
5	1·157	1337	68	1·193	1070	16
6	1·179	1406	69	1·227	1086	16
7	1·198	1475	69	1·258	1103	17
8	1·214	1545	70			
9	1·229	1615	70			
10	1·242	1686	71			
11	1·255	1756	70			
	D_1 = 1·697, v_1 = 64·5			D_1 = 2·127, v_1 = 26·1		

	$\frac{Cl_2Cu,\ 2\ H_2O}{2}$, p = 85·5 g, t = 22·9°			$\frac{Cl_2Cu}{2}$, p = 67·5 g, t = 22·9°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·057	1027	27	1·059	1008	8
2	1·108	1057	30	1·114	1019	11
3	1·154	1089	32	1·165	1032	13
4	1·197	1121	32	1·218	1047	15
5	1·238	1153	33	1·257	1064	17
6	1·275	1187	34	1·299	1081	17
7	1·309	1221	34	1·340	1099	18
8	1·341	1256	35	1·379	1117	18
9	1·371	1291	35	1·416	1135	18
10	1·399	1326	35	1·453	1153	18
11	1·425	1362	36			
12	1·449	1398	36			
	D_1 = 2·390, v_1 = 35·8					

	$\frac{Cl_2Sr,\ 6\ H_2O}{2}$ p = 133·5 g t = 24·7°			$\frac{Cl_2Sr}{2}$ p = 79·3 g t = 24·7°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·063	1066	66	1·067	1012	12
2	1·118	1133	67	1·130	1026	14
3	1·166	1201	68	1·190	1041	15
4	1·207	1271	70	1·247	1057	16
5	1·243	1341	70	1·301	1074	17
6	1·275	1412	71	1·352	1092	18
7	1·304	1483	71	1·401	1111	19
8	1·330	1555	72			
9	1·354	1626	71			
10	1·376	1697	71			
11	1·396	1768	71			
	D_1 = 1·932, v_1 = 69·1			D_1 = 3·035, v_1 = 26·2		

	$\frac{Cl_2Co,\ 6\ H_2O}{2}$ p = 119 g t = 23·9°			$\frac{Cl_2Co}{2}$ p = 65 g t = 23·9°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·055	1061	61	1·058	1007	7
2	1·101	1124	63	1·112	1016	9
3	1·141	1189	65	1·164	1027	11
4	1·177	1254	65	1·213	1039	12
5	1·209	1319	65	1·260	1052	13
6	1·238	1384	65	1·304	1066	14
7	1·264	1450	66			
8	1·287	1516	66			
9	1·309	1582	66			
	D_1 = 1·898, v_1 = 62·2					

	$\frac{Cl_2Ni,\ 7H_2O}{2}$ p = 128 g, t = 23·1°			$\frac{Cl_2Ni}{2}$ p = 65 g, t = 23·1°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·057	1067	67	1·061	1004	4
2	1·107	1135	68	1·119	1009	5
3	1·149	1204	69	1·176	1016	7
4	1·187	1274	70	1·230	1024	8
5	1·220	1344	70	1·284	1032	8
6	1·249	1415	71	1·335	1041	9
7	1·276	1485	70			
8	1·301	1556	71			

D_1 = 1·921, v_1 = 66·6

	$\frac{SO_4Ni,\ 7H_2O}{2}$ p = 140·5 g, t = 23·5°			$\frac{SO_4Ni}{2}$ p = 77·5 g, t = 23·5°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·073	1062	62	1·079	999	-1
2	1·136	1127	65	1·153	1002	3
3	1·190	1194	67	1·224	1007	5
4	1·238	1262	68	1·292	1014	7
5	1·280	1330	68	1·358	1022	8
6	1·317	1400	70	1·421	1031	9
7	1·349	1470	71			
8	1·378	1541	71			

D_1 = 1·948, v_1 = 72·1

	$\frac{SO_4Na_2,\ 10H_2O}{2}$ p = 161 g, t = 24·8°			$\frac{SO_4Na_2}{2}$ p = 71 g, t = 24·8°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·054	1101	101	1·059	1011	11
2	1·098	1204	103	1·114	1025	14
3	1·134	1308	104	1·165	1041	16
4	1·163	1413	105	1·218	1058	17
5	1·188	1519	106			
6	1·209	1626	107			

D_1 = 1·462, v_1 = 110·1 | D_1 = 2·681, v_1 = 26·5

$\frac{SO_4Cu, 5 H_2O}{2}$ p = 125 g, t = 23·3°

$\frac{SO_4Cu}{2}$ p = 80 g, t = 23·3°

N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·076	1046	46	1·080	1000	0
2	1·142	1095	49	1·154	1005	5
3	1·200	1145	50	1·225	1012	7
	D_1 = 2·248, v_1 = 55·6			D_1 = 3·707, t_1 = 21,6		

$\frac{SO_4Zn, 7 H_2O}{2}$ p = 143·5 g, t = 23·5°

$\frac{SO_4Zn}{2}$ p = 80·5 g, t = 23·5°

N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·077	1061	61	1·084	997	3
2	1·143	1126	65	1·162	999	2
3	1·199	1193	67	1·236	1004	5
4	1·249	1260	67	1·307	1011	7
5	1·294	1328	68	1·376	1019	8
6	1·333	1396	68	1·448	1028	9
7	1·368	1465	69			
8	1·400	1534	69			
9	1·428	1604	70			
10	1·453	1671	71			
11	1·476	1746	71			
	D_1 = 1·981, v_1 = 72·4			D_1 = 3·40, v_1 = 23·7		

$\frac{SO_4Mg, 7 H_2O}{2}$ p = 123 g, t = 23·5°

$\frac{SO_4Mg}{2}$ p = 60 g, t = 23·5

N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·056	1063	63	1·059	1001	1
2	1·103	1130	67	1·114	1005	4
3	1·141	1200	70	1·166	1012	7
4	1·174	1271	71	1·214	1021	9
5	1·203	1342	71	1·260	1031	10
6	1·229	1414	72			
7	1·252	1486	72			
8	1·273	1558	72			
	D_1 = 1·674, v_1 = 73·3			D_1 = 2·63, v_1 = 22·8		

	$\frac{SO_4Mn, 5H_2O}{2}$ p = 120·5 g, t = 23·0°			$\frac{SO_4Mn}{2}$ p = 75·5 g, t = 23·0°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·068	1049	49	1·071	1004	4
2	1·128	1100	51	1·139	1011	7
3	1·181	1153	53	1·202	1020	9
4	1·227	1208	55	1·262	1031	11
5	1·269	1263	55	1·320	1043	12
6	1·306	1319	56	1·376	1055	12
7	1·341	1375	56	1·429	1069	14
8	1·371	1432	57			
9	1·399	1489	57			
10	1·426	1546	57			
	D_1 = 2·141, v_1 = 56·3					

	$\frac{(NO_3)_2Ca, 4H_2O}{2}$ p = 118 g, t = 24·65°			$\frac{(NO_3)_2Ca}{2}$ p = 82 g, t = 24·65		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·056	1059	59	1·059	1023	23
2	1·104	1120	61	1·112	1048	25
3	1·145	1183	63	1·160	1074	26
4	1·181	1246	63	1·205	1102	28
5	1·213	1310	64	1·246	1131	29
6	1·243	1374	64	1·286	1160	29
7	1·270	1438	64	1·323	1190	30
8	1·294	1502	64			
9	1·316	1567	65			
10	1·336	1631	64			
	D_1 = 1·878, v_1 = 62·8			D_1 = 2·504, v_1 = 32·7		

	$\frac{(NO_3)_2Sr,\ 4\,H_2O}{2}$ p = 142 g, t = 23·4°			$\frac{(NO_3)_2Sr}{2}$ p = 106 g, t = 23·4°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·078	1059	59	1·081	1023	23
2	1·146	1120	61	1·155	1049	26
3	1·205	1183	63	1·224	1077	28
4	1·257	1247	64	1·289	1105	28
5	1·303	1312	65	1·350	1133	28
6	1·345	1377	65	1·407	1162	29
7	1·383	1442	65			
	D_1 = 2·249, v_1 = 63·1			D_1 = 2·980, v_1 = 35·6		

	$\frac{(NO_3)_2Ni,\ 6\,H_2O}{2}$ p = 145·5 g, t = 24·4°			$\frac{(NO_3)_2Ni}{2}$ p = 91·5 g, t = 24·4°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·069	1071	71	1·073	1017	17
2	1·128	1144	73	1·141	1036	19
3	1·179	1218	74	1·205	1057	21
4	1·224	1292	74	1·266	1079	22
5	1·264	1367	75	1·324	1101	22
6	1·299	1442	75	1·378	1124	23
7	1·329	1518	76			
8	1·357	1594	76			
	D_1 = 1·993, v_1 = 73·0					

	$C_2H_3NaO_2,\ 3\,H_2O$ p = 136 g, t = 23·25°			$C_2H_3NaO_2$ p = 82 g, t = 23·25°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·037	1095	95	1·039	1041	41
2	1·066	1193	98	1·072	1085	44
3	1·090	1292	99	1·101	1131	46
4	1·111	1390	98	1·128	1177	46
5	1·128	1489	99	1·153	1223	46
6	1·143	1589	100	1·175	1270	47
7	1·156	1689	100			
8	1·168	1788	99			
9	1·178	1888	100			
	D_1 = 1·441, v_1 = 94·4					

	$\frac{CO_3Na_2, 10 H_2O}{2}$ p = 143 g, t = 23·3°			$\frac{CO_3Na_2}{2}$ p = 53 g, p = 23·3°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbbm
1	1·043	1091	91	1·052	1011	1
2	1·086	1184	93	1·100	1005	4
3	1·117	1279	95	1·145	1012	7
4	1·142	1376	97	1·187	1021	9
5	1·163	1474	98	1·226	1032	11
6	1·182	1572	98			
7	1·193	1670	98			
	D_1 = 1·456, v_1 = 98·2			D_1 = 2·407, v_1 = 22·0		

	$\frac{(C_2H_3O_2)_2Zn, 3 H_2O}{2}$ p = 118·5 g, t = 23·5°			$\frac{(C_2H_3O_2)_2Zn}{2}$ p = 91·5 g, t = 23·5°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1·055	1060	60	1·057	1033	33
2	1·101	1123	63	1·106	1070	37
3	1·140	1189	66	1·148	1110	40
	D_1 = 1·731, v_1 = 68·5.					

Auf die Betrachtungen, welche Favre und Valson an die mitgetheilten Versuchswerthe knüpfen, kann hier nur verwiesen werden, um so mehr, als ein Theil der Folgerungen aus den Zusammenstellungen unmittelbar hervortritt.

J. Thomsen (1) hat das *specifische Gewicht und Volum der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen* untersucht :

Spec. Gewicht und Volum der Jodsäurelösungen bei 17° :

Anzahl der Wassermoleküle	Specifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volum	Ausdehnung des Wassers
$JO_3H + 10 H_2O$	1·6609	356	214·34	34·34
20	1·3660	536	392·37	31·37
40	1·1945	896	750·09	30·09
80	1·1004	1616	1468·5	28·5
160	1·0512	3056	2907·2	27·2
320	1·0258	5936	5786·8	26·8

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 71.

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen die Vergröfserung des Wasservolums, wenn ein Molekül Jodsäure in demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, so findet demnach eine *Contraction* statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden. Wenn man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $JO_3H + aH_2O$ bezeichnet, dann ist das Volum dieser Lösungen durch die *empirische* Formel : $Va = 18 . a + 39\left(1 - \frac{a}{a + 18} . 13{\cdot}1\right)$ auf's Genaueste ausgedrückt.

Spec. Gewicht und Volum der Ueberjodsäurelösungen bei 17°:

Anzahl der Wassermoleküle	Specifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volum	Ausdehnung des Wassers
JO_6H_5 + 20 H_2O	1·4008	588	419·77	59·77
40	1·2165	948	779·30	59·30
80	1·1121	1668	1499·9	59·99
160	1·0570	3108	2940·2	60·2
320	1·0288	5988	5820·0	60·0

Die letzte Spalte zeigt, dafs die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volum desselben um eine constante Gröfse für jedes Molekül gelöster Säure vermehrt, etwa 59·6, und dafs demnach die Ueberjodsäurelösungen *keiner Contraction* bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das *Volum der Lösungen* von der Zusammensetzung $JO_6H_5 + aH_2O$ ist demnach : $Va = 18a + 59{\cdot}6$.

W. N. Hartley (1) macht eine vorläufige Mittheilung über Versuche, welche die chemische *Constitution* von *Salzlösungen* anlangen. Die *Absorptionsspectren* gesättigter Lösungen gefärbter Salze zeigen beim Erwärmen auf 100° meistens eine Aenderung. Im Allgemeinen wird der Betrag des durchgelassenen Lichts auf eine kleine Ausdehnung der brechbareren Strahlen verringert, oder beide Arten von Strahlen werden behindert. Häufig entsteht eine vollständige Verschiedenheit des durchgelassenen Lichts. Nicht zersetzte wasserfreie Salze und wasserhaltige, welche bei

(1) Chem. News **29**, 148; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 241.

100° nicht entwässert werden oder bei der Entwässerung ihre Farbe nicht wechseln, zeigen nur geringe oder keine Aenderung der Spectren beim Erwärmen. Lösungen wasserhaltiger Salze und besonders der Haloïdverbindungen zeigen eine Aenderung, welche gleich oder ähnlich der durch Entwässerung und die Wirkung wasserentziehender Flüssigkeiten, wie Alkohol, Säuren, Glycerin, am Salz in Krystallform oder in Lösung hervorgebrachten ist. Hartley beschreibt die Beobachtungen an *Kobaltchlorid* und *-Jodid*, sowie an *Didym*lösungen und erwähnt, daſs bei der *Verdünnung* gesättigter Lösungen von *Kobaltjodid, Kupferchlorid, -Bromid* und *-Acetat* mit der bemerkenswerthen Farbenänderung eine beträchtliche Wärmeentbindung statthat.

H. C. Dibbits (1) hat die *Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums* und *Ammoniums* untersucht. Um die Krystalle der beiden erstgenannten Salze ganz frei von neutralem Carbonat darzustellen wurden sie in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Der Kohlensäureverlust beim Trocknen an der Luft ist beim Natriumsalz geringer als beim Kaliumsalz, weil das neutrale Kaliumcarbonat an feuchter Luft schneller Wasser anzieht und so Veranlassung zur Auflösung und theilweisen Zersetzung von weiterem Dicarbonat giebt. Das saure kohlens. Ammonium wurde über Schwefelsäure und caustischem Natron getrocknet. Die Löslichkeit der drei genannten sauren kohlens. Salze in Wasser wurde bestimmt unter Umständen, wobei die Zersetzung so viel als möglich verhindert wurde. Kleine Fläschchen von 40 bis 50 cbcm Inhalt wurden mit reinem, von neutralem Carbonate freiem Salz und Wasser bis zum Halse gefüllt und mit einem fehlerfreien Korke geschlossen, welcher wegen des groſsen Drucks der frei werdenden Kohlensäure noch mit einer Schnur auf dem Fläschchen befestigt wurde. Der Unterschied der aus der gelösten Metallmenge berechneten und der direct bestimmten Kohlensäure wurde mit steigender Temperatur immer gröſser. Er wurde dem Gewichte

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 417 bis 448.

der gesättigten Lösung hinzugefügt. Aus allen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen wurden folgende Tabellen abgeleitet :

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser :

Temperatur	Saures kohlens. Kalium	Saures kohlens. Natrium	Saures kohlens. Ammonium
0°	22·45	6·9	11·9
1	22·95	7·0	12·25
2	23·45	7·1	12·6
3	24·0	7·2	12·95
4	24·5	7·35	13·35
5	25·0	7·45	13·7
6	25·55	7·6	14·1
7	26·1	7·7	14·55
8	26·6	7·85	15·0
9	27·15	8·0	15·4
10	27·7	8·15	15·85
11	28·2	8·25	16·3
12	28·75	8·4	16·8
13	29·3	8·55	17·3
14	29·85	8·7	17·8
15	30·4	8·85	18·3
16	30·95	9·0	18·8
17	31·5	9·15	19·35
18	32·1	9·3	19·9
19	32·65	9·45	20·45
20	33·2	9·6	21·0
21	33·8	9·75	21·6
22	34·35	9·9	22·15
23	34·9	10·05	22·7
24	35·5	10·2	23·3
25	36·1	10·35	23·9
26	36·65	10·5	24·5
27	37·25	10·65	25·1
28	37·8	10·8	25·75
29	38·4	10·95	26·35
30	39·0	11·1	27·0
31	39·6	11·25	
32	40·2	11·4	
33	40·8	11.55	
34	41·45	11.7	
35	42·05	11.9	
36	42·7	12.05	
37	43·3	12.2	
38	43·95	12.35	
39	44·6	12.5	
40	45·25	12.7	
41	45·9	12·9	
42	46·55	13·05	
43	47·2	13·2	

Temperatur	Saures kohlens. Kalium	Saures kohlens. Natrium	Saures kohlens. Ammonium
44°	47·9	13·4	
45	48·6	13·55	
46	49·3	13·75	
47	50·0	13·9	
48	50·7	14·1	
49	51·4	14·3	
50	52·15	14·45	
51	52·9	14·65	
52	53·65	14·85	
53	54·4	15·0	
54	55·15	15·2	
55	55 9	15·4	
56	56·7	15·6	
57	57·5	15·8	
58	58·3	16·0	
59	59·1	16·2	
60	60·0	16·4	

Die, eine grofse Genauigkeit nicht beanspruchende, Bestimmung der Kohlensäurespannung in gesättigten Lösungen der fraglichen sauren Carbonate lieferte die nachverzeichneten, in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückten, Ergebnisse, welchen die unter gleichen Umständen beobachtete Spannung des reinen Wassers beigefügt ist :

Spannung gesättigter Lösungen :

Sättigungs-temperatur	Saures kohlens. Kalium	Saures kohlens. Natrium	Saures kohlens. Ammonium	Wasser
15°	I. 440 mm II. 482	120 mm	120 mm	0 mm
30		282	212	70
40		484	356	128
50		750	563	187.

Dibbits vermuthet, dafs das im festen trockenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zusammensetzungsänderung des Rückstandes verdampfende saure kohlens. Ammonium sich dabei in 1 Mol. CO_2, 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O spaltet, gleichwie das carbamins. Ammonium nach Versuchen von Alex. Naumann (1) im Dampfzustande nicht bestehen

(1) Jahresber. f. 1871, 115.

kann, da 1 Mol. Salz sich in 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. NH_3 spaltet.

Leeds (1) wies die *Dissociation wässeriger Lösungen von Ammoniaksalzen* bei niederer Temperatur nach, indem Er die Reaction der Dämpfe bei im Allgemeinen von 17 bis 20° an steigender Temperatur durch Alizarinpapier ermittelte, welches bei eintretender alkalischer Reaction seine gelbe Farbe plötzlich in Roth änderte. Nachfolgend sind die Ergebnisse zusammengestellt :

Salze	Theile in 100	Reaction der Flüssigkeit	Temperatur	Reaction des Dampfes
Chlorammonium	10·60	schwach sauer	37°	stark alkalisch
	5·30	„	38·5	alkalisch
	2·65	„	39·3	schwach alkalisch
	1·325	„	39·2	„ „
Ammoniumsulfat	45·62	sauer	50·5	alkalisch
	22·81	„	51	schwach alkalisch
	11·40	„	50·5	„ „
Ammoniumoxalat	gesättigt bei 7·5°	stark alkalisch	— 1	stark alkalisch
Ammoniumacetat	gesättigt bei 17°	sauer	55	alkalisch

G. Wiedemann (2) hat im Anschlufs an Seine (3) früheren Untersuchungen aus Beobachtungen des *Magnetismus von Lösungen* das *Bindungsverhältnifs von Eisenoxyd und Säuren* abgeleitet. Früher hatte sich gezeigt, dafs der Magnetismus einer Lösung eines magnetischen Salzes in Wasser sich aus der Summe der Magnetismen des Wassers und des gelösten Salzes zusammensetzt und somit der letztere der in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dividirt man also den Magnetismus eines bestimmten Volums einer Salzlösung nach Abzug des (negativen) Magnetismus des Lösungsmittels durch das Gewicht des gelösten Salzes, so erhält man den Magnetismus der Gewichtseinheit desselben und bei Mul-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 197; Chem. News 29, 256; Instit. 1874, 214; N. Arch. ph. nat. 50, 214. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 145 bis 171; im kurz. Ausz. N. Arch. ph. nat. 49, 281. — (3) Jahresber. f. 1865, 97; f. 1868, 102.

tiplication dieses Werthes mit dem Molekulargewicht des Salzes den Molekularmagnetismus desselben. Es hatte sich ferner ergeben, dafs bei den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Knpferoxyds, Ceroxyduls, Didymoxyduls, seien sie fest oder gelöst, der Molekularmagnetismus unabhängig ist von der in ihnen enthaltenen Säure und nahezu denselben Werth besitzt wie der Molekularmagnetismus des Hydrats des entsprechenden Oxyds. Bei den Salzen des *Eisenoxyds* (und auch des Chromoxyds) gilt dasselbe Gesetz indefs nur für die festen Salze; für die gelösten aber in den meisten Fällen nur dann, wenn die Lösungen einen bedeutenden Ueberschufs von freier Säure enthalten. In den Lösungen der meisten neutralen Salze des Eisenoxyds erweist sich dagegen der Molekularmagnetismus des letzteren merklich kleiner. Ebenso ist der Molekularmagnetismus des frisch gefällten Eisenoxydhydrat unmittelbar nach der Fällung viel kleiner als derjenige der Salze und steigt erst allmählich auf einen höheren Werth. Der Molekularmagnetismus des durch Diffusion von Lösungen der sogenannten basischen Eisenoxydsalze gelöst erhaltenen colloïden Eisenoxyds ist nur etwa 0·22 von dem des Eisenoxyds in seinen stark angesäuerten Salzlösungen. Weitere Beobachtungen an Lösungen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Lösungen von krystallisirtem Eisenchlorid ergaben den Magnetismus des colloïden Eisenoxyds gleich 0·2198 von dem Magnetismus der gleichen Menge Eisenoxyd im Eisenchlorid. Zugleich beweisen die gemachten Erfahrungen, dafs sich der Magnetismus der eisenoxydhaltigen Eisenchloridlösungen direct durch Summation aus dem Magnetismus des Eisens im Chlorid und im colloïden Oxyd zusammensetzt, nicht aber in der Lösung basische Salze entstehen, in denen etwa das Eisen einen besonderen Atommagnetismus besitzt. Wenn mithin in einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloïd gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so läfst sich aus der Beobachtung des Magnetismus der Lösungen das Verhältnifs des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloïd gelösten freien Eisenoxyds 1 — x : x berechnen.

Die betreffenden Versuche wurden nach der früheren Methode ausgeführt, nur war die verwendete Torsionswage durch einen längeren Aufhängedraht und stärkeren Elektromagnet empfindlicher gemacht. Die Beobachtungen an verschieden verdünnten Lösungen von *Eisenchlorid* lieferten folgende Ergebnisse :

Eisenchloridlösungen.

Eisen in 10 cbcm	x	1 — x
1·606		100
1·207		100
0·806	1·6	98·4
0·404	2·4	97·6
0·202	6·6	93·4
0·188	8·9	91·1
0·071	11·7	88·4

Bei verschieden verdünnten Lösungen von *neutralem schwefels. Eisenoxyd* änderte sich kaum der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen mit der Verdünnung bis etwa auf das 8 fache von einem Gehalt von 0·57 bis 0·07 g Eisen in 10 cbcm der Lösung. Es bleibt also die dissociirte Menge Eisenoxyd nahezu constant und beträgt etwa 25 Proc., die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesammtmenge des Eisenoxyds. In den Lösungen des *Ammoniakeisenalauns* schreitet die Dissociation ebenfalls nur wenig mit der Verdünnung fort und hat nahezu denselben Betrag wie in den Lösungen des schwefels. Eisenoxyds, wonach wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefels. Alkali und in schwefels. Eisenoxyd zerlegt ist, welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt (1). In einer Lösung von *neutralem essigs. Eisenoxyd*, die in 10 cbcm 0·182 g Eisen enthält, sind nahe an 70 Proc. des Eisenoxyds in colloïdem Zustand. — Werden zu einer wässerigen Lösung von colloïdem Eisenoxyd in wenig Schwefelsäure immer gröfsere Mengen von Schwefelsäurehydrat hinzugesetzt, so wächst allmählich die Menge des schwefels. Eisenoxyds, bis bei

(1) Vgl. die entsprechenden thermischen Ergebnisse von Favre und Valson, Jahresber. f. 1872, 83.

gleichen Aequivalenten 75 Proc. des Oxyds und der Säure mit einander verbunden sind. Ein weiteres $^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure bindet etwa 15 Proc., ein ferneres $^1/_2$ Aeq. noch 4 Proc. Eisenoxyd. Bei Anwendung von etwa 4 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Eisenoxyd ist nahezu alles Eisenoxyd mit der Schwefelsäure verbunden. Mit Veränderung des Wassergehaltes der Lösungen ändern sich die Verbindungsverhältnisse nicht sehr bedeutend. Dividirt man die bei Anwendung von 1 Aeq. Eisenoxyd gebildeten Mengen des schwefels. Eisenoxyds durch die angewendeten Aequivalentmengen der Säure, so ergiebt sich die mit der gleichen Menge (1 Aeq.) der Säure verbundene Menge Eisenoxyd am gröfsten, wenn die Säuremenge in der Lösung etwas mehr als 1 Aeq. auf 1 Aeq. Eisenoxyd beträgt.

Nach Lecoq de Boisbaudran (1) nehmen die kalt bereiteten blauen *Lösungen des Chromalauns* allmählich eine mehr grüne Farbe an und die warm bereiteten grünen nach und nach eine mehr blaue Farbe, sowohl in offenen wie in geschlossenen Gefäfsen, verdünnt wie concentrirt, in und ohne Berührung mit Krystallen. Die in ersterem Falle unter Hydratwasserabgabe von Seiten der blauen Verbindung stattfindende allmähliche Volumzunahme der Lösung und im zweiten Falle unter Hydratwasseraufnahme von Seiten der grünen Verbindung statthabende allmähliche Volumverringerung wurde zur Erkennung des Gangs der Umwandlung benutzt. Die Verwandlung des grünen Salzes in das blaue verlangsamt sich rasch mit der nach der Erkaltung verflossenen Zeit, eine Volumzunahme war nach 1 Monat noch zu beobachten und der Gleichgewichtszustand soll streng genommen erst nach 8 Jahren eintreten.

A. Ditte (2) hat die *Zersetzung einiger Salze durch Wasser* untersucht. Angewandt wurden *Quecksilbersulfat* $HgSO_4$, *Wismuthnitrat* Bi_2O_3, $3\,N_2O_5$, $3\,H_2O$ und Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O, *Antimonprotochlorür* Sb_2Cl_3, das *Doppelsalz der Sulfate von Kalium und Kalk* $2\,CaSO_4$, K_2SO_4, $3\,H_2O$. Die Zersetzung dieser

(1) Compt. rend. **79**, 1491. — (2) Compt. rend. **79**, 915, 956, 1254.

Salze findet nach den nämlichen bestimmten Gesetzen statt. Es bildet sich ein wenig lösliches Product, ein basisches Salz oder schwefels. Kalk, und das Wasser belädt sich mit freier Säure oder Kaliumsulfat. Jeder Temperatur entspricht eine Flüssigkeit von solcher Zusammensetzung, dafs je nachdem man die Concentration in dem einen oder anderen Sinne ändert eine Zersetzung oder Rückbildung des ursprünglichen Salzes statthat, und welches auch der Ausgangspunkt sei, die Flüssigkeit doch zu dieser Grenzzusammensetzung zurückkehrt. Die Zersetzung scheint unabhängig zu sein von der Menge des nicht zersetzten, in der Flüssigkeit enthaltenen Salzes, von der Menge seiner nicht gelösten Bestandtheile und auch darin enthaltenen sauren oder salzigen Substanzen, wenn dieselben keine chemische Einwirkung auf das Salz und dessen Bestandtheile ausüben.

G. Wiedemann (1) hat die *Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze* untersucht. Die Temperatur wurde vor der Beobachtung etwa $^1/_2$ Stunde lang constant erhalten, da sich die Wärme nur langsam den Krystallen bei der geringen Leitungsfähigkeit mittheile. Nach den ersten 10 Minuten änderte sich indefs der Stand des Quecksilbers nur sehr langsam. Trotz der angewandten Vorsicht zeigten sich oft Unregelmäfsigkeiten in den Resultaten und namentlich bei niederen Temperaturen wichen die beobachteten Spannkräfte zuweilen wenig von denen des reinen Wasserdampfs ab. Constante Resultate wurden nur erhalten, wenn die Krystalle vor dem Einlegen in die Röhren längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden, so dafs sie auf ihrer Oberfläche Spuren von Verwitterung zeigten.

Wiedemann meint, dafs nach den zahlreichen auf die *schwefels. Salze* von *Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul* sich erstreckenden Beobachtungen die bei demselben Salze erhaltenen Resultate, selbst wenn sie bei den

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 474 bis 491; J. pr. Chem. [2] 9, 338.

niederen Temperaturen ein wenig von einander abweichen, doch bei den Temperaturen über 30 bis 35° sehr gut mit einander übereinstimmen. Ferner ergebe sich, dafs die Spannkraft des Krystallwassers von der Gesammtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes unabhängig ist, wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Ueber dem Schmelzpunkt steigen die Spannkräfte schneller an, als unter demselben. Indefs ist beim Schmelzpunkt selbst kein plötzlicher Sprung in den Spannkräften zu beobachten. — In vorbesprochener Abhandlung findet H. Debray (1) die Ergebnisse Seiner (2) Untersuchungen über die Dissociation wasserhaltiger Salze nicht genügend hervorgehoben und giebt eine Gegenüberstellung des Wortlauts beiderseitiger übereinstimmender Schlüsse. — Wiedemann (3) erwähnt in Seiner Antwort, dafs Er schon 1864 dem wissenschaftlichen Verein in Braunschweig und insbesondere 1866 dem naturwissenschaftlichen Verein in Carlsruhe die Resultate Seiner Arbeit mitgetheilt habe und beruft sich auf den Sitzungsbericht des letzteren.

Alex. Naumann (4) ist durch seit Jahren angestellte Experimentaluntersuchungen über die *Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze* bezüglich der Dampfspannungen der letzteren zu einem abweichenden Ergebnifs geführt worden, als zu welchem Debray (5) und neuerdings Wiedemann (6) gelangt sind, wie Er glaubt in Folge unzureichender Dauer Ihrer Beobachtungen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen. Derselbe erläutert das Verhalten des *Kupfervitriols*, welcher Körper wegen des Farbenwechsels bei Abgabe und bei Wiederaufnahme von Wasser eine eingehendere Beobachtung und weitergehende Schlüsse gestattet. Der Schwerpunkt Seiner Ver-

(1) Compt. rend. **79**, 890; Bull. soc. chim. [2] **22**, 433. — (2) Jahresber. f. 1868, 75. — (3) Pogg. Ann. **152**, 610. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1573 bis 1583. — (5) Jahresber. f. 1868, 75. — (6) Dieser Bericht S. 104.

suchsergebnisse liegt darin, *dafs sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten läfst.* Aus theoretischen Gründen sollte zwar einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit läfst sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von Anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols lehrt. Setzt man nämlich einen im Vacuum des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats befindlichen *Kupfervitriol*krystall der Temperatur des Dampfs von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Gröfse des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weifs, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmählich langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weifs der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweifs bis Grünweifs übergegangen, dagegen der Krystall bis in gröfsere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, dafs einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind, und dafs bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamem Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden. Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, dafs dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedere

Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfervitriol, und dafs von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unzersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse ein ganz gleichmäfsiger geworden wäre, wozu wochen- oder sogar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde. Ist der Krystall verhältnifsmäfsig klein, aber immerhin noch bedeutend gröfser, als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmählich wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, dafs man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergaben, zum Beweise, dafs bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergiebt sich dann unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung. Leitet man das Erkalten so, dafs das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgenommen wird, sondern dafs das-

selbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnlichere Dampfspannungsverhältnisse. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigeren Betrag des über gewöhnliche Temperatur noch nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Auf die als Belege für die vorhergegangenen Ausführungen von Naumann mitgetheilten umfangreichen Auszüge aus einigen der durchgeführten Versuchsreihen kann nur verwiesen werden. — Ob die Behauptung Wiedemann's (1), der Kupfervitriol gehöre zu den Hydraten, bei welchen der Einfluſs der den Krystallen anhängenden Luft und des eingeschlossenen Wassers übereinstimmende Beobachtungsreihen überhaupt fast unmöglich mache, ausreicht, um dem Gewicht der Beobachtungen Naumann's Abtrag zu thun, muſs einer aufmerksamen Vergleichung der Versuchsergebnisse des Letzteren zur Entscheidung anheim gegeben werden. Auch die Untersuchungen von A. F. Weinhold (2) am Chlorcalciumammoniak und Calciumcarbonat und von K. Kraut (3) am Gyps weisen darauf hin, daſs sich bei der Dissociation fester Körper in einen starren und einen gasigen Stoff nicht die einfachen Gesetze (4) beobachten lassen, wie sie in vollkommenster Weise bei der Zersetzung gasförmiger Körper in nur gasförmige Producte hervor-

(1) Pogg. Ann. 152, 612. — (2) Jahresber. f. 1873, 113, auch 53. — (3) Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 6. Aufl., I. Bd., 1. Abth., allgem. u. phys. Chemie, bearbeitet von Alex. Naumann, S. 397. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 57; f. 1867, 81 u. 84; f. 1868, 73.

treten und welchen auch noch diejenigen festen Körper am nächsten kommen, die wie das carbamins. Ammonium (1) bei der Spaltung durch Wärme ausschliefslich gasförmige Producte liefern.

Bezüglich der *Dissociation* des *Vier-* und des *Zweifach-Chlorschwefels* seien aus der sonst schon besprochenen Untersuchung von A. Michaelis und O. Schifferdecker (2) folgende Bemerkungen nachträglich mitgetheilt. Die Dissociation zwischen Flüssigkeiten und Gasen beruht jedenfalls auf den nämlichen Principien wie diejenige ausschliefslich gasförmiger Körper (3), die Erscheinung derselben wird sich aber complicirter ergeben. Es kann nämlich ein Theil des aus der chemischen Verbindung dissociirten Gases noch durch Molekularanziehung von der Flüssigkeit als solcher absorbirt und dadurch der regelmäfsige Verlauf der Dissociation gestört werden. Nur wenn die Dissociation eine sehr rasche ist, wenn also in einem kurzen Zeitraum sehr viel Gas dissociirt wird, können dann bei nicht sehr grofsem Absorptionsvermögen der Flüssigkeit der Gasdissociation ähnliche Erscheinungen eintreten. Diefs ist bei dem Vierfach-Chlorschwefel der Fall, indem hier die Dissociation, weil sie sich in dem kurzen Temperaturintervall von 30° vollzieht, sehr schnell verlaufen mufs. Dieselbe nimmt von —22 bis —15° sehr schnell zu und von da, wo bereits die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung überschritten ist, werden die gleichen Temperaturzuwachsen entsprechenden Zersetzungszuwachse immer geringer. Der Zweifach-Chlorschwefel, dessen Dissociationsumfang etwa 121° und Dissociationsgang daher ein viel langsamerer ist, zeigt dieses Verhalten nicht. Hier werden die Zersetzungszuwachse für gleiche Temperaturerhöhungen von 20 bis 85° constant, nehmen dann plötzlich von 85 bis 90° sehr schnell zu, um von da bis 130° wieder beinahe die frühere Gröfse zu haben.

(1) Jahresber. f. 1871, 115. — (2) Jahresber. f. 1873, 199. — (3) Siehe Naumann, Jahresber. f. 1867, 85; f. 1868, 74.

L. Pfaundler (1) vergleicht die schon früher von Ihm (2) betrachteten Vorgänge der Entstehung gewisser chemischer Verbindungen durch theilweise *Dissociation* und reciproke Reactionen mit der Entstehung der Arten durch natürliche Züchtung nach der Darwin'schen Theorie und läfst auch die Moleküle ihren „Kampf ums Dasein“ führen.

Nach Fr. Mohr (3) ist die *Theorie der Dissociation,* welche schon früher und auch noch kürzlich theoretisch behandelt worden, ohne dafs viel dabei herausgekommen sei, gar nicht so schwierig und vereinigt sich in folgenden Sätzen : 1) Die Dissociation ist der entgegengesetzte Vorgang der chemischen Verbindung, wobei der gasförmige Körper seine Molekularbewegung als Wärme wieder aufnimmt und in eine neue Form von Bewegung umsetzt, die er bei der Vereinigung verloren hat. 2) Die Menge der Wärme, welche die dissociirten Körper aufnehmen, ist genau gleich jener, welche sie bei der Verbindung verlieren. 3) Die Trennungstemperatur liegt höher als die Vereinigungstemperatur. 4) Verbindungen deren Bestandtheile nicht flüchtig sind können nicht durch Wärme getrennt werden.

P. A. Favre (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Wärmeentwickelung bei der Verdichtung der Gase durch feste Körper* ausführlich mitgetheilt und dieselbe mit der *Verflüssigungs- und Erstarrungswärme* verglichen. Für das nämliche Gas kann der Absorptionscoëfficient für *Kohle* schwanken, je nach der Holzart, Kohlenprobe und selbst für die nämliche Probe bei verschiedenen Versuchen. Die dichteren Kohlen absorbiren weniger Gas. In der nachfolgenden Tabelle sind die von 1 cbcm oder 1·57 g Kohle absorbirten Maximalvolume aufgeführt und die entwickelten Wärmemengen auf 1 g condensirtes Gas bezogen :

(1) J. pr. Chem. [2] **10**, 37; Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 182; Chem. Centr. 1874, 248. — (2) Jahresber. f. 1867, 81. — (3) Ann. Chem. Pharm. **171**, 361 bis 379. — (4) Ann. chim. phys. [5] **1**, 209 bis 261. — (5) Jahresber. f. 1873, 22.

	nach Favre	nach de Saussure (1)	nach Favre
Ammoniak	178 cbcm	90 cbcm	494 cal
Chlorwasserstoff	165	85	274
Bromwasserstoff	—	—	191
Jodwasserstoff	—	—	178
Schweflige Säure	165	65	168
Stickstoffoxydul	99	40	169
Kohlensäure	97	35	158.

Folgende Zusammenstellung vergleicht die Wärmeentwickelung bei der Absorption durch Kohle mit derjenigen beim Lösen in Wasser :

	Condensationswärme	Lösungswärme
ClH	10000 cal	17479 cal
BrH	15500	19084
JH	22000	18962
$\frac{SO_2}{2}$	5867	8853
H_3N	8400	8748.

Die Vergleichung der Absorptionswärme mit der Verflüssigungs- und Erstarrungswärme lieferte folgende Ergebnisse, bezogen auf 1 Aeq. :

	Absorptionswärme	Verflüssigungswärme	Erstarrungswärme
Schweflige Säure	5267 cal	2822 cal	—
Stickoxydul	3718	2222	—
Kohlensäure	3467	—	3128 cal.

Läfst man die Absorption in zwei Zeiten erfolgen, so liefert 1 Aeq. Kohlensäure 3763 cal, während es bis zur Sättigung der Kohle nur 3467 giebt.

P. A. Favre (2) hat eine grofse Menge von Zahlenwerthen für die Wärmeentwickelungen bei der Fixirung des *elektrolytischen Wasserstoffs* durch *Platinschwarz* und des *gewöhnlichen* gasförmigen *Wasserstoffs* durch *Palladium* bestimmt. Derselbe schliefst aus diesen und früheren (3) Versuchen, dafs der Wasserstoff durch Platin, unter Entbindung von 20000 cal für 1 g

(1) Bibliothèque Britannique 1812, t. 49 et 50. — (2) Compt. rend. 78, 1257 bis 1265. — (3) Jahresber. f. 1873, 22.

Wasserstoff, ohne chemische Aenderung condensirt wird, durch Palladium dagegen eine allotropische Modification erfährt indem er eine explosive Legirung eingeht.

J. Moutier (1) hat die Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen berechnet nach der auf 1 kg Wasserstoff sich beziehenden, aus der Thermodynamik abgeleiteten Formel $L = 0{\cdot}99432 \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT}$, worin p die Dissociationstension der Legirung bei der absoluten Temperatur T bedeutet, unter Zugrundelegung der von Troost und Hautefeuille (2) für die Zersetzungsspannungen bestimmten Werthe. Die *Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Palladium* wächst mit der Temperatur zwischen 20 und 170°; für 20° berechnet sich L = 4147 cal, die Messsungen von Favre (3) ergaben 4154 cal. Als *Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Kalium und mit Natrium* bei 330° berechnen sich 9300 und 13000 cal.

W. Skey (4) beobachtete beim Zusammenbringen von *Thonschiefer*, von *Thon* und von *Kohle* mit *Wasser* eine Temperaturerhöhung, welche Er auf eine Hydratbildung zurückführt.

Berthelot (5) leitet aus angestellten Beobachtungen folgende Tabelle über die *thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffs* ab :

$N_2 + O = N_2O$ Gas	— 18·0 cal *)	
$N_2 + O_2 = 2NO$ „	— 86·8 (6)	— 68·8 cal
$N_2 + O_3 = N_2O_3$ „	— 64·8	+ 22·0
$N_2 + O_4 = N_2O_4$ „	— 48·6	+ 16·2
$N_2 + O_5 = N_2O_5$ „	— 45·2	+ 3·4

*) Mittelwerth der von Favre, von Silbermann und von Thomsen erhaltenen Zahlen.

Bei der Bildung aller Oxyde des Stickstoffs aus ihrer gasförmigen Elementen wird also Wärme absorbirt. Ihre Zersetzung

(1) Compt. rend. 79, 1242; im Ausz. Instit. 1874, 412. — (2) Dieser Bericht bei Kalium, Natrium, Palladium. — (3) Compt. rend. 69, 1306; vgl. Jahresber. 1869, 145. — (4) Chem. News 30, 290. — (5) Compt. rend. 78, 99 bis 106, 162 bis 170, siehe auch 205 bis 213; theilweise Chem. Centr. 1874, 139. — (6) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe diesen Bericht S. 81.

mufs daher Wärme geben. Gleichwohl ist keine dieser Verbindungen für sich explosiv; nur das Stickoxyd, dessen Bildung unter der stärksten Wärmeabsorption erfolgt, zersetzt sich leicht in seine Elemente (1). — Berthelot giebt noch folgende Werthe (welche genauer seien als die seither bestimmten) für Sauerstoffverbindungen der Oxyde des Stickstoffs, die als constituirende Bestandtheile explosiver Gemenge in Anwendung kommen :

$N + O_3 + K = NO_3K$	fest	92·8 cal
$N + O_3 + Na = NO_3Na$	„	85·6
$N + O_3 + Ag = NO_3Ag$	„	11·5
$N_2 + O_3 + H_4 = NO_3NH_4$	„	80·7
$N + O_3 + H = NO_3H$	„	19·6

J. Thomsen (2) findet in die Arbeit von Berthelot eine vollkommene Bestätigung Seiner (3) Ergebnisse.

Berthelot (4) hat Seine (5) *thermischen Untersuchungen über die Cyanreihe* auch auf die *Ferrocyanwasserstoffsäure*, $FeCy_6H_4$, deren Neutralisationswärme durch Kali auf indirectem Wege vermittelst Verdrängung durch Schwefelsäure zu 54·0 cal gefunden wurde, und verwandte Verbindungen wie *Kaliumeisencyanür* und *Berlinerblau* ausgedehnt. Berthelot (6) giebt dann folgende Zusammenstellung der *Wärmeentwickelungen* bei der *Bildung* von *Cyanverbindungen* aus den Elementen, deren Berechnung die Angaben :

C (Diamant) $+ H_2 + O_2 = CH_2O_2$ (Ameisensäure) . . .	+ 93	(Berthelot)
$N + H_3 = NH_3$ (verdünnt)	+ 35·1	(Thomsen)
NH_3 (verd.) + HCl (verd.) = NH_4Cl (gelöst) . . .	+ 12·45	(Berthelot)

mit zu Grunde liegen :

C + N = CN	— 41 cal	Cyan
CN + O_2 (Verbrennung, Dulong)	+ 135	

(1) Berthelot, dieser Bericht, unorgan. Theil. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 879. — (3) Jahresber. f. 1872, 68. — (4) Compt. rend. **78**, 1085; Chem. Centr. 1874, 315. — (5) Jahresber. f. 1873, 102. — (6) Compt. rend. **78**, 1092; Chem. Centr. 1874, 320.

C + N + H = CNH (Gas) : — 14·1 ; (flüssig) : — 8·4 ; gelöst	— 8·0	Cyanwasserstoffsäure
Cy + H = CyH (Gas)	+ 27·3	
CNH Gas + O_2 (Verbrennung)	+ 142·6	
CH_2O_2, NH_3 (fest) = CHN (flüssig) + 2 H_2O . .	— 13.1	
C + N + K = CNK (fest)	+ 41·5	Cyankalium
Cy + K = CyK	+ 82	
C + N_2 + H_4 = CNH, NH_3 (fest)	+ 32·5	Cyanammonium
CyH (Gas) + NH_3 (Gas) = CyH, NH_3 (fest) .	+ 20·5	
C + N + $^1/_2$ Hg = CNHg$^1/_2$ (fest)	— 18·7	Cyanquecksilber
Cy + $^1/_2$ Hg = CNHg$^1/_2$ (fest)	+ 27·4	
2 Cl + 2 N + $^1/_2$ Hg + K = Hg$^1/_2$Cy, KCy (fest)	+ 46·1	
3 C + 3 N + $^1/_2$Fe + K_2 = $C_3N_3Fe_{1/2}K_2$ (fest) 36·4 . 3 oder	+ 109·1	Kaliumeisencyanür
Cy_3 + $^1/_2$ Fe + K_2 = $Cy_3Fe_{1/2}K_2$	+ 232·1	
2 CyK + C + N + $^1/_2$ Fe + $Cy_3Fe_{1/2}K_2$ . .	+ 26·1	
C + N + K + O = CNKO (fest)	+ 114·6	Cyans. Kali
CyK + O = CyKO (fest)	+ 73·1	
C + N + Cl = CNCl (Gas) : — 23·1 ; flüssig .	— 14·3	Chlorcyan
Cy + Cl = CyCl (Gas)	+ 17·9	
C + N + J (fest) = CNJ (fest)	— 23·3	Jodcyan
Cy + J (fest) = CyJ (fest) : + 17·7; alles Gas ungefähr	+ 13	

Nach L. Troost und P. Hautefeuille (1) ändern sich die Dichte und *Verbrennungswärme des rothen Phosphors* continuirlich mit der Temperatur der Bereitung und erst der aus auf 580° erhitztem Phosphor in rubinrothen Krystallen ausgeschiedene rothe Phosphor besitzt die Eigenschaften einer bestimmten chemischen Species. Seine Dichte beträgt 2·34 bei 0° und 1 g liefert bei der Verbrennung 5272 cal. Der durch 650-stündiges Erhitzen im Oelbade bei 265° dargestellte Phosphor hat bei 0° die Dichte 2·148 und für 1 g eine um 320 cal höhere Verbrennungswärme als der krystallisirte rothe, der gewöhnliche rothe giebt 580 cal mehr, das bei 360° erzeugte Product hat die Dichte 2·19 und eine um 298 cal höhere Verbrennungswärme,

(1) Compt. rend. 78, 748; Chem. Centr. 1874, 290.

der bei 500° bereitete hat die Dichte 2·293 und ebenfalls eine höhere Verbrennungswärme, dagegen ist die Verbrennungswärme des bei 580° erhaltenen geschmolzenen Products um 50 cal niedriger als diejenige des rothen krystallisirten Phosphors.

J. Thomsen (1) hat die *Wärmeentwickelung* bei der *Bildung* der *phosphorigen Säure*, der *Orthophosphorsäure* und der *unterphosphorigen Säure* aus ihren Elementen untersucht. Die erlangten Zahlenwerthe, welche sich auf den normalen Phosphor und eine Temperatur von 18 bis 19° beziehen, enthält die folgende Zusammenstellung :

Schmelzwärme :

	Schmelzpunkt	Schmelzwärme
PO_4H_3	38·6° C.	2520 cal
PO_3H_3	70·1°	7070
PO_2H_3	17·4°	2400

Lösungswärme :

	Krystallisirte Säure	Geschmolzene Säure
(PO^4H^3, Aq)	+ 2690 cal	5210 cal
(PO^3H^3, Aq)	— 130	2940
(PO^2H^3, Aq)	— 200	2200.

Bildungswärme :

krystallisirte Säure	(P, O_4, H_3)	= 302560 cal
	(P, O_3, H_3)	= 227680
	(P, O_2, H_3)	= 139950
geschmolzene Säure	(P, O_4, H_3)	= 300040
	(P, O_3, H_3)	= 224610
	(P, O_2, H_3)	= 137550
wässerige Lösungen	(P, O_4, H_3, Aq)	= 305250
	(P, O_3, H_3, Aq)	= 227550
	(P, O_2, H_3, Aq)	= 139750

J. Thomsen (2) erhielt bei Untersuchung der *Wärmeentwickelung* bei der *Bildung* der *Arsensäure* und der *arsenigen Säure* aus ihren Elementen die nachstehenden Ergebnisse bei 18° :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 996; Chem. Centr. 589, 604. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1002; Chem. Centr. 1874, 606.

Lösungswärme	(As_2O_3, Aq)	=	— 7550 cal
	(As_2O_5, Aq)	=	+ 6000
	(AsO_4H_3, Aq)	=	— 400
	$(As_2O_7H_4, Aq)$	=	+ 1300
Hydratbildung	$(As_2O_5, 2H_2O)$	=	4710
	$(As_2O_5, 3H_2O)$	=	6800
Bildungswärme der Anhydride	(As_2, O_3)	=	154590
	(As_2, O_5)	=	219400
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässeriger Lösung	(As_2, O_3, Aq)	=	147040
	(As_2, O_5, Aq)	=	225400
	(As, O_4, H_3, Aq)	=	215240
	(As_2O_3Aq, O_2)	=	78360.

Nach J. Thomsen (1) gab eine wässerige Lösung von 1 Mol. feingepulverter *arseniger Säure* in 400 Mol. Wasser ($As_2O_3 + 400 H_2O$) bei der Neutralisation durch Lösungen von Natron (1 Mol. in 400, 200 und 100 Molekülen Wasser bei den verschiedenen Versuchen) folgende Wärmeentwickelungen :

A	(As_2O_3Aq, a NaOHAq)
1	7300 cal
2	13780
3	15070
4	15580

Hiernach trete die arsenige Säure As_2O_3 in wässeriger Lösung als *zweibasische* schwache Säure auf und seien ihre Salze mit gröfserem Gehalt an Base als basische Salze zu betrachten, während sich bei der phosphorigen Säure (2) der zweibasische Charakter des Moleküls PO_3H_3 zeige. — Die Wärmeentwickelung (As_2O_3Aq, 4 HClAq) beträgt nur 160 cal.

Berthelot (3) theilt gelegentlich der S. 118 besprochenen Untersuchung die nachverzeichneten *Neutralisationswärmen von Basen durch Säuren* mit. Die Bestimmungen, bei welchen amorphe Niederschläge auftreten, wie Metalloxyde und -Sulfide, besitzen eine geringere Genauigkeit wegen der allmählichen Cohäsionsveränderung (4), wodurch jedoch die Schlufsfolgerungen nicht beeinträchtigt werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 935. — (2) Jahresber. f. 1870, 118. — (3) Compt. rend. **78**, 1177; Chem. Centr. 1874, 364. — (4) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1871, 110 u. dieser Bericht S. 83.

		cal [1]		cal		cal		cal
$\frac{Na_2O}{2}$ (1 Aeq. in 2 l)	+ HCl (1 Aeq. in 2 l)	13·7	+ NO_3H (1 Aeq. in 2 l)	13·7	+ $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l)	13·3	+ $\frac{SO_4H_2}{2}$ (1 Aeq. in 2 l)	15·85
NH_3 „	„	12·45	„	12·5	„	12·0	„	14·5
$\frac{BaO}{2}$ (1 Aeq. in 5 l)	„	13·85	„	13·9	„	13·5	„ (Niederschlag)	18·4
$\frac{MnO}{2}$ (Niederschl.)	+ HCl (1 Aeq. in 4 l)	11·8	„	—	„ (1 Aeq. in 4 l)	11·0	„ (1 Aeq. in 4 l)	13·5
$\frac{FeO}{2}$ „	„	10·7	„	—	„ geschätzt:	9·9	„ „	12·5
$\frac{ZnO}{2}$ „	„	9·8	„ (1 Aeq. in 4 l)	9·8	„	7·85	„ „	11·7
$\frac{PbO}{2}$ „	(sehr verdünnt)	7·7	„	7·7	„	6·6	„ (Niederschlag)	10·7
„	(PbCl krystallisirt)	9·7						
$\frac{CuO}{2}$	+ HCl (1 Aeq. in 4 l)	7·5	„	7·5	„	6·2	„ „	9·2
$\frac{HgO}{2}$	„	9·45	„	—	„	—	„ „	—
$\frac{Ag_2O}{2}$	„	—	„	5·2	„	—	„ „	—

[1]) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe diesen Bericht S. 81.

J. Thomsen (1) bestimmte auf indirectem Wege folgende *Neutralisationswärmen* der *Oxydhydrate* des *Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums* und *Erbiums* bei 18⁰ :

	Atomgewicht	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Lanthan	90·2	27470 cal	25020 cal	2450 cal
Cerium	92	26030	24160	1870
Didym	95	25720	23980	1740
Yttrium	60·4	25070	23570	1500
		für Essigsäure		
Erbium	114	18840	—	—

Bei dieser Gelegenheit wurden nachstehende *Lösungswärmen* betreffender Salze beobachtet :

		Wärmeentbindung
($LaSO_4 . 3 H_2O$, Aq)	=	1500 cal annähernd
($CeSO_4 . {}^3/_2 H_2O$, Aq)	=	5380
($DiSO_4 . 3 H_2O$, Aq)	=	2100
($YtSO_4 . {}^3/_2 H_2O$, Aq)	=	3560
($Er(C_2H_3O_2)_3 . {}^3/_2 H_2O$, Aq	=	450.

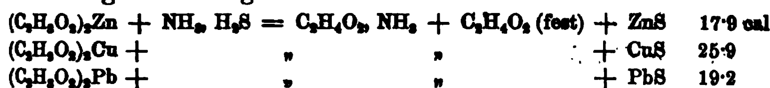
Berthelot (2) hat *thermochemische Untersuchungen über die Sulfide* veröffentlicht, aus welchen die unmittelbar auf die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs bezüglichen Wärmeentwickelungen nachstehend mitgetheilt sind :

$^1/_2 Na_2O$	(1 Aeq. in 2 l)	+	$^1/_2 H_2S$	(gelöst in 8 l)	3·85 cal
NH_3	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	3·1
$^1/_2 BaO$	(1 Aeq. in 5 l)	+	$^1/_2 H_2S$	„	3·9
$^1/_2 MnO$	(gefällt)	+	$^1/_2 H_2S$	„	5·1
$^1/_2 FeO$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	7·3
$^1/_2 ZnO$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	9·6
$^1/_2 PbO$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	13·3
$^1/_2 CuO$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	15·8
$^1/_2 HgO$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	24·35
$^1/_2 Ag_2O$	„	+	$^1/_2 H_2S$	„	27·9.

Vergleicht man diese Wärmeentwickelungen mit den Neutralisationswärmen (3) der Basen durch andere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, so findet man, daſs bei der Einwirkung der Alkalisulfide auf die Metallsalze immer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 31. — (2) Compt. rend. 78, 1175 bis 1180 u. 1247 bis 1254; Chem. Centr. 1874, 363, 331. — (3) Dieser Ber. S. 117.

Wärmeentbindung stattfindet. B e r t h e l o t fand in allen Fällen, wo die Rechnung ausführbar war, dafs die Wärmeentwickelung bei Entstehung der Metallsulfide aus ihren *festen* (1) Componenten dieselben Umwandlungen voraussehen läfst, wie die Rechnung für den gelösten Zustand :



$(C_2H_3O_2)_2Zn$ +	NH_3, H_2S =	$C_2H_4O_2, NH_3$ +	$C_2H_4O_2$ (fest)	+ ZnS	17·9 cal
$(C_2H_3O_2)_2Cu$ +	"	"		+ CuS	25·9
$(C_2H_3O_2)_2Pb$ +	"	"		+ PbS	19·2

Die Bildung der gelösten Alkalisulfide giebt eine viel geringere Wärmeentbindung als diejenige der Chloride, Sulfate, Acetate u. s. w.; dem entsprechend werden auch jene Sulfide ganz oder fast ganz zersetzt durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die thermischen Bestimmungen ergaben, dafs die bei dieser Einwirkung entbundene Wärmemenge nahezu gleich dem Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen der beiden betreffenden Säuren durch die alkalische Base ist. — Die Reactionen des *Schwefelwasserstoffs* auf die *Metallsalze* sind je nach der Natur der Metalle und Säuren sowie auch nach der Concentration der Flüssigkeit sehr verschieden. Der Schwefelwasserstoff fällt die verdünnten Lösungen der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, wobei stets Wärme frei wird, wie diefs die Rechnung auch für das feste und wasserfreie Salz ergiebt. Der gasförmige Schwefelwasserstoff giebt mit den festen Acetaten von Blei und Kupfer eine Wärmeentwickelung, zersetzt sie demgemäfs; für die Chloride des Bleies, Kupfers und Quecksilbers dagegen erhält man negative Werthe. Die letztgenannten Chloride werden also durch Schwefelwasserstoff nur in verdünnter Lösung zersetzt, während umgekehrt gasförmiger Chlorwasserstoff und auch rauchende Salzsäure die entsprechenden Sulfide zersetzt. In gleicher Weise wird festes Silbersulfid durch gasförmigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff unter in vorstehender Reihenfolge steigender Wärmeentbindung zersetzt. Schliefslich betrachtet und erklärt B e r t h e l o t noch das zum Theil eigenthümliche Verhalten der Zinksalze und Manganoxydulsalze.

(1) Vgl. B e r t h e l o t, Jahresber. f. 1873, 76.

J. Thomsen (1) legt im Anschluſs an Seine (2) früheren Mittheilungen durch zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie dar, daſs *analoge chemische Vorgänge* von *Wärmeentwicklungen* begleitet sind, die entweder selbst *Multiplen gemeinschaftlicher Constanten* sind, oder deren Differenzen sich als solche Multiplen herausstellen.

A. *Gasförmige Moleküle aus gasförmigen Bestandtheilen :*

1.	(N_2, O)	= − 18320 cal		
	(Cl_2, O)	= − 18040		
2.	(N_2, O_3)	= − 66060 cal	Berthelot	Multiplen von etwa 2200 cal.
	(N, O)	= − 44030	Berthelot	
	(H, Cl)	= + 22000		
	(H_2, C_2H_2)	= + 44130		
	(O, CO)	= + 66800		
3.	(NO, O) = 19568	= 1 . 19568 cal	gasförmige Producte.	
	(H_2, O) = 57930	= 3 . 19310	gasförmige Producte.	

B. *Gasförmige Moleküle reagiren auf einander, indem sie sich in Wasser lösen :*

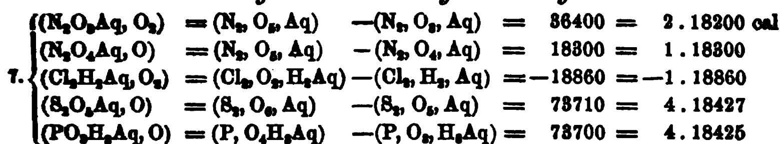
4 a.	(NH_3, H_2S, Aq)	= 19375	= 1 . 19375 cal	
	(NH_3, HCl, Aq)	= 38030	= 2 . 19015	
	(NH_3, BrH, Aq)	= 40650	= 2 . 20325	
	(NH_3, JH, Aq)	= 39910	= 2 . 19955	
	(H_2, Cl_2, Aq)	= 78640	= 4 . 19660.	
4 b.	(ClH, ClH, Aq)	= 34640	= 2 . 17320 cal	
	(BrH, BrH, Aq)	= 39880	= 2 . 19940	
	(JH, JH, Aq)	= 38420	= 2 . 19210	
	(SH_2, SH_2, Aq)	= 9500	= 1/2 . 19000	
	(OH_2, OH_2, Aq)	= 19320	= 1 . 19320	Regnault
	(OCl_2, OCl_2, Aq)	= 18880	= 1 . 18880.	
5.	(SO_2, O, Aq)	= 71330	= 4 . 17833 cal	
	(CO, O, Aq)	= 72990	= 4 . 18172	
	(N_2O_2, O_3, Aq)	= 72940	= 4 . 18235	
	(N_2O_3, O_2, Aq)	= 54640	= 3 . 18213	
	(N_2O_3, O, Aq)	= 36340	= 2 . 18170.	

6. Die Wärmetönungen bei der *Absorption der gasförmigen* Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs durch Wasser zeigen ebenfalls Uebereinstimmungen :

6.		(S_2O_4, Aq)	= 15400 cal	
		(N_2O_4, Aq)	= 15500	
		(N_2O_3, Aq)	= 14260	Berthelot
		(N_2O_5, Aq)	= 2 . 14900	Berthelot
	Da ferner	$(N_2O_6H_2, Aq)$	= 15000,	
	so wird	(N_2O_5, H_2O)	= 14800.	

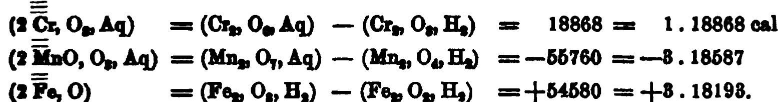
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 452 bis 461. — (2) Jahresber. f. 1872 95; f. 1873, 109

C. *Oxydation wässeriger Lösungen* :



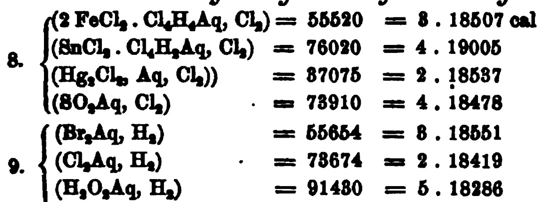
7.	(N_2O_3Aq, O_2)	$= (N_2, O_5, Aq) - (N_2, O_3, Aq)$	$= 36400$	$= 2 . 18200$ cal
	(N_2O_4Aq, O)	$= (N_2, O_5, Aq) - (N_2, O_4, Aq)$	$= 18300$	$= 1 . 18300$
	(Cl_2H_2Aq, O_2)	$= (Cl_2, O_2, H_2Aq) - (Cl_2, H_2, Aq)$	$= -18860$	$= -1 . 18860$
	(S_2O_5Aq, O)	$= (S_2, O_6, Aq) - (S_2, O_5, Aq)$	$= 73710$	$= 4 . 18427$
	(PO_3H_3Aq, O)	$= (P, O_4H_3Aq) - (P, O_3, H_3Aq)$	$= 73700$	$= 4 . 18425$

An diese Reactionen schliefsen sich gewissermafsen die *Oxydationen einiger festen Oxyde*, wie Chromoxydhydrat zu Chromsäure, Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure und Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat; es ist nämlich :



$(2\,\overline{\overline{Cr}}, O_3, Aq)$	$= (Cr_2, O_6, Aq) - (Cr_2, O_3, H_3)$	$= 18868$	$= 1 . 18868$ cal
$(2\,\overline{\overline{Mn}}O, O_3, Aq)$	$= (Mn_2, O_7, Aq) - (Mn_2, O_4, H_2)$	$= -55760$	$= -3 . 18587$
$(2\,\overline{\overline{Fe}}, O)$	$= (Fe_2, O_3, H_3) - (Fe_2, O_2, H_2)$	$= +54580$	$= +3 . 18193.$

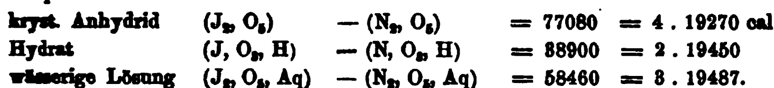
D. *Chlor oder Wasserstoff reagiren auf wässerige Lösungen* :



8.	$(2\,FeCl_2 . Cl_4H_4Aq, Cl_2)$	$= 55520$	$= 3 . 18507$ cal
	$(SnCl_2 . Cl_4H_2Aq, Cl_2)$	$= 76020$	$= 4 . 19005$
	$(Hg_2Cl_2, Aq, Cl_2))$	$= 37075$	$= 2 . 18537$
	(SO_2Aq, Cl_2)	$= 73910$	$= 4 . 18478$
9.	(Br_2Aq, H_2)	$= 55654$	$= 3 . 18551$
	(Cl_2Aq, H_2)	$= 73674$	$= 2 . 18419$
	(H_2O_2Aq, H_2)	$= 91430$	$= 5 . 18286$

E. *Substitutionserscheinungen.*

10. Bei der supponirten Substitution des *Stickstoffs* der Salpetersäure durch *Jod* ist :



kryst. Anhydrid	(J_2, O_5)	$- (N_2, O_5)$	$= 77080$	$= 4 . 19270$ cal
Hydrat	(J, O_3, H)	$- (N, O_3, H)$	$= 38900$	$= 2 . 19450$
wässerige Lösung	(J_2, O_5, Aq)	$- (N_2, O_5, Aq)$	$= 58460$	$= 3 . 19487.$

Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs die *Bildungswärmen der Hydrate* an und für sich schon die Constante enthalten, denn :



(J, O_3, H)	$= 57880$	$= 3 . 19293$ cal
(N, O_3, H)	$= 18980$	$= 1 . 18980.$

Da ferner die Neutralisationswärme der Salpetersäure und der Jodsäure gleich grofs ist, so wird auch die Substitution von 2 Atomen Stickstoff durch 2 Atome Jod in der wässerigen Lösung eines salpetersauren Salzes, z. B. des Kaliumnitrats, wodurch dieses in Kaliumjodat übergeführt wird, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, die das Dreifache der Constanten ist; in der That ist :



$$(J_2, O_6, K_2, Aq) - (N_2, O_6, K_2, Aq) = 58540 = 3 . 19513 \text{ cal}$$

11. Für die Substitution von *Stickstoff* durch *Schwefel* ist:

gasförmige Säuren	$(S, O_2) - (N, O_2)$	$= 95700$	$= 5 . 19140$ cal
condensirte Säuren	$(S, O_2) - (N, O_2)$	$= 97570$	$= 5 . 19514$
wässerige Lösungen	$(S, O_2, Aq) - (N, O_2, Aq)$	$= 95650$	$= 5 . 19130.$

12. Für die Wärmeentwicklung bei der Substitution des *Wasserstoffs* durch *Sauerstoff* leiten sich folgende Zahlen ab:

Gase	$(N_2, H_6) - (N_2, O_3)$	$= 119480$	$= 6 . 19913$ cal
wässerige Lösungen	$(N_2, H_6, Aq) - (N_2, O_3, Aq)$	$= 122100$	$= 6 . 20350$
	$(N, H_5, O, Aq) - (N, O_3, H, Aq)$	$= 77030$	$= 4 . 19258$
	$(C, O_2) - (C, H_4)$	$= 73200$	$= 4 . 18300$ cal
	$(C_2, O_4) - (C_2, H_4, O_2)$	$= 79690$	$= 4 . 19926.$

Während die Substitution von O durch H_2 einer Wärmetönung von $\pm$ 2 . 19650 cal als Mittel entspricht, ist die Bildung des Wasserdampfs selbst:

Dampf $(H_2, O) = 3 . 19310$ cal.

13. *Chlor* durch *Wasserstoff*:

gasförmige Producte	$(H_2, O) - (Cl_2, O)$	$= 75970$	$= 4 . 18993$ cal
wässerige Lösungen	$(H, O, H, Aq) - (H, O, Cl, Aq)$	$= 38480$	$= 2 . 19240.$

Gleichzeitig ist für die Bildung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure

$(Cl, H, Aq) = 39320 = 2 . 19660$ cal.

14. *Stickstoff* durch *Wasserstoff*:

flüssige Producte	$(H_{10}, O_5) - (N_2, O_5)$	$= 20 . 19108$ cal
	$(N, O_5, H_5) - (N_2, O_5)$	$= 10 . 20090$
gasförmige Producte	$(H_6, O_3) - (N_2, O_3)$	$= 12 . 19986$
	$(H_2, O) - (N_2, O)$	$= 4 . 19061$

oder:

		Differenz
$(N_2, O_3) =$	$- 66060$	$119480 = 6 . 19913$ cal
$(N_2, H_6) =$	$+ 53420$	$120370 = 6 . 20061$
Dampf .. $(O_3, H_6) =$	173790	

15. *Metallsubstitutionen* in wässerigen Lösungen der schwefels. Salze:

Mg durch Zn = 4 . 18115 cal
" " Fe = 5 . 17412
" " Pb = 6 . 17562
" " Cu = 7 . 17814
" " Cd = 7 . 18090.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

L. Joulin (1) hat die *Elektricitätserzeugung durch mechanische Ursachen*, namentlich die durch Riemenübertragung auf Trieben von verschiedenem Stoff erregte, untersucht.

W. Hankel (2) beschreibt die *thermoelektrischen Eigenschaften symmetrischer Krystalle*, insbesondere des Topases, des Schwerspathes und des Aragonits.

G. Quincke (3) untersuchte die *durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleicher Elektroden in eine Flüssigkeit entstehenden Ströme* und stellt seine Resultate ungefähr folgendermaßen zusammen. Taucht man 2 durch einen Multiplicatordraht verbundene Elektroden von Quecksilber (oder einem anderen, festen Metall) in eine leitende aber indifferente Flüssigkeit (Wasser, Alkohol, Glycerin, Salzlösungen, Salzsäure u. s. w.), so entsteht ein von der frisch benetzten durch die Flüssigkeit zu der schon länger benetzten Elektrode gehender Strom, dessen Stärke mit wachsendem Widerstand der zwischen beiden befindlichen Flüssigkeitssäule abnimmt. Seine elektromotorische Kraft ist nach Natur und Concentration der Flüssigkeiten verschieden, nimmt bei Salzlösungen mit der Concentration zu und kann bis zu 0·6 Daniell betragen; sie ist um so gröſser, je schneller an der später eingetauchten Elektrode die Berührungsfläche zwischen Metall und Flüssigkeit gebildet wird und nähert sich mit Zunahme dieser Geschwindigkeit einem Maximum, das bei zähen Flüssigkeiten wie Glycerin bald erreicht ist, und steht in keiner Beziehung zur Capillarconstante dieser Grenzfläche. Ihr Grund ist wahrscheinlich in einer nach der Benetzung allmählich eintretenden Aenderung der Molekularbeschaffenheit (Dichte, Concentration) der Flüssigkeitstheilchen in der Nähe der Elektrodenoberfläche zu suchen. — Die durch ungleichzeitiges Eintauchen von Quecksilberelektroden in Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. erzeugten elektrischen Ströme haben ihren Grund hauptsächlich

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 5. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 649. — (3) Pogg. Ann. **153**, 161.

in den chemischen Veränderungen der Oberfläche. Durch Elektrolyse kann die Oberflächenspannung der Grenzfläche zu- oder abnehmen und mit der Richtung und Dauer des Stromes ihr Zeichen wechseln. Die bei Capillaritätserscheinungen auftretenden Störungen sind nicht durch elektrolytisch abgeschiedene Substanzen zu erklären. — Letztere Resultate widersprechen denjenigen von Lippmann (1), dessen Versuche eingehend kritisirt werden.

E. Martin (2) will die *Vorgänge in der galvanischen Kette* dadurch erklären, dafs Er die beiden Elektricitäten als einfache chemische Körper betrachtet, deren Verbindung Licht und Wärme sei, während das gewöhnliche Sauerstoffgas eine Verbindung des reinen Sauerstoffs mit positiver, das Wasserstoffgas eine solche des Wasserstoffs mit negativer sei. Da sich die Wasserzersetzung und einige andere Vorgänge hierdurch sehr einfach erklären, so glaubt, wie es scheint, der Verf. sich über die Schwierigkeiten, die der Annahme Seiner Theorie entgegenstehen, hinaussetzen zu können.

J. A. Fleming (3) hat eine *für die Beurtheilung der Contacttheorie wichtige elektrische Kette* zusammengestellt, deren Element eine elektromotorische Kraft von $^1/_4$ Daniell besitzt, ohne dafs darin irgendwo 2 heterogene Metalle in unmittelbarer Berührung stehen. Die Kette besteht aus einer Reihe von Bechern, die abwechselnd verdünnte Salpetersäure und eine alkalische Lösung von Fünffach-Schwefelnatrium (Na_2S_5) enthalten und durch abwechselnd aus Kupfer und aus Blei bestehende ∩-förmige Streifen verbunden sind. Sie sind in gerader Anzahl vorhanden, so dafs der erste und letzte verschiedene Flüssigkeit aber dasselbe Metall z. B. Blei enthalten und dann durch 2 eingesenkte Kupferstreifen mit dem Galvanometer verbunden werden können. In der Salpetersäure verhält sich das stärker angegriffene Kupfer negativ gegen Blei, im Schwefelnatrium dagegen positiv.

(1) Jahresber. f. 1873, 120. — (2) Compt. rend. **78**, 1354. — (3) N. Arch. ph. nat. **50**, 412, Auszug aus einer Druckschrift. Der Schlufsabsatz enthält offenbar einen Irrthum, der in obiger Darstellung vermieden ist.

Keiser und Schmidt (1) empfehlen ein *Braunsteinelement* vereinfachter Construction, hauptsächlich zum Haustelegraphenbetrieb geeignet. Eine Kohlenplatte steckt in einem hohen Glasgefäfs, dessen Boden 5 cm hoch mit Braunstein und Kohlenstücken bedeckt ist, eine Zinkplatte hängt daneben, taucht aber nicht bis in die Braunsteinschicht. Die Füllung besteht aus concentrirter Salmiaklösung mit überschüssigem Salz. Die Elemente bleiben 18 Monate in Thätigkeit. Eine kleine Polarisation schadet nicht, wenn der Strom nicht lange geschlosseu erhalten wird. Der Strom ist stärker als bei Meidinger's Element. A. Gawalowski (2) beschreibt eine zu leichter Füllung und Entleerung eingerichtete *Form der Bunsen'schen Batterie.*

W. Symons (3) beschreibt die Anfertigung einer *billigen Kupfer-Zinkbatterie* für lang dauernde schwache Ströme. Die erregende Flüssigkeit ist Kochsalzlösung oder verdünnte Zinkchloridlösung. Derselbe (4) lehrt Kohlenzellen oder Platten für Elemente auf einfache Weise herstellen.

C. Clamond (5) hat eine neue (6) sehr mächtige und constante *Thermokette* aus einer Legirung von Zink und Antimon in Berührung mit Eisen construirt.

A. Paalzow (7) fand, dafs die elektromotorische Kraft von *Flüssigkeitsketten* ungeändert bleibt, wenn statt scharfen Trennungsflächen zwischen den sich gegenseitig erregenden Flüssigkeiten dickere Schichten derselben vermischt sind. Diese Kraft bleibt bei einer Kette aus Zinkvitriol - Schwefelsäurehydrat - Wasser-Zinkvitriol mit Zinkelektroden ziemlich lange constant, wegen der geringen Stromarbeit bei dem grofsen Widerstand; sie sinkt aber doch endlich fast auf Null, weil der elektrochemische Procefs zwischen Wasser und Zinkvitriol Schwefelsäure ausscheidet, wodurch schliefslich eine symmetrische Anordnung

(1) Dingl. pol. J. **212**, 220. — (2) Pogg. Ann. **153**, 626. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 345; Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 32. — (4) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 31. — (5) Compt. rend. **78**, 1120. — (6) Jahresber. f. 1873, 129. — (7) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 643; N. Arch. ph. nat. **52**, 177.

aller Flüssigkeiten zu Stande kommt. — Für die Stromarbeit war der Verf. nicht im Stande im Innern der Flüssigkeitskette einen Ersatz zu finden und neigt der Ansicht zu, dafs diesen Strömen ein ähnlicher Ursprung wie den Thermoströmen zuzuschreiben sei, wo der Ersatz in der von aufsen absorbirten Wärme zu suchen ist.

E. Villari (1) hat bewiesen, dafs die *elektromotorische Kraft des Palladiums in Gassäulen* erheblich gröfser ist als die von Platinelektroden, offenbar in Folge der starken Verwandtschaft des Palladiums zum Wasserstoff. Die elektromotorische Kraft einer Palladiumgassäule ist noch bedeutend gröfser, wenn die mit Sauerstoff in Berührung stehende (positive) Elektrode oxydirt ist. Wie Macaluso und Müller (2) fand auch Villari den elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoff viel stärker erregend, als den chemisch dargestellten.

D. Macaluso (3) hat die *Polarisation durch Chlor und Wasserstoff* näher erforscht. Er fand, dafs die elektromotorische Kraft des Platins in einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure, worin sich eine sehr kleine Menge freien Chlors befindet, gegen reines Platin nicht constant ist, sondern mit der Zeit bis zu einem Maximum wächst. Bei wachsendem Chlorzusatz wächst sie asymptotisch bis zu etwa 0·62 Daniell. Das Wachsthum ist von Anfang an rascher, wenn sich das Platin schon vor Zusatz der Chlorlösung in der Säure befunden hat, als wenn es in schon chlorhaltige Säure eingetaucht wird. Man schliefst daraus, dafs jene Kraft nur von der auf der Platinoberfläche condensirten Chlormenge, nicht von der in Lösung befindlichen abhängt; dafs ferner Platin und Glas auf das Chlor eine stärkere Anziehung ausüben als die Lösung, und dafs die Anziehung des Platins etwa 25mal so grofs wie die des Wassers ist. — Ist das betreffende Chlor galvanisch erzeugt, so giebt es eine etwa 1·7mal stärkere Polarisation, als chemisch erzeugtes, beide verhalten

(1) Pogg. Ann. 151, 608 aus Rendiconti del R. Istituto Lombardo [3] [illegible]. — (2) Siehe unten. — (3) Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1873, 306; im Ausz. J. pr. Chem. [2] 9, 225; N. Arch. ph. nat. [illegible], 219.

sich also ähnlich wie ozonisirter Sauerstoff zu gewöhnlichem. Versuche mit verschieden concentrirten Lösungen zeigten, dafs die Gegenwart einer gröfseren Menge Chlorwasserstoffsäure eine schnellere Umwandlung des activen Chlors in gewöhnliches bewirkt. Die Polarisation des mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platins vermindert sich zwischen 17° und 100° um 0·062 Daniell, diejenige des mit activem Chlor beladenen dagegen um 0·449 Daniell. Das active Chlor besitzt nur an der Platte, woran es entstanden ist, eine starke elektromotorische Kraft und kann nicht durch Diffusion zu einer andern Platte gelangen. — Mit Wasserstoff beladene Platinplatten in Salzsäurelösung haben eine elektromotorische Kraft der Polarisation von 0·68 Daniell, wenn der Wasserstoff von aufsen her in die Lösung gebracht, von 0·94 Daniell, wenn er auf der Platte elektrolytisch erzeugt ist. Die Concentrationsänderuug wirkt genau wie im vorigen Falle. Die steigende Temperatur vermindert bei schwachen Strömen die Activität. Der active Wasserstoff geht in kurzer Zeit in gewöhnlichen über. Kohlenelektroden gaben analoge Resultate, nur stieg die Polarisation gleich nach dem Schliefsen zu einem Maximum.

F. C. G. Müller (1) suchte die *Polarisation einiger Metalle* zu bestimmen. Amalgamirte Zinkplatten in verdünnter Schwefelsäure gaben sehr unbeständige, von der Beschaffenheit der Oberfläche und dem Grad ihres Angegriffenseins abhängige, stets aber viel bedeutendere Polarisation als man nach Svanberg's (2) Messungen annahm. Blanke Kupferplatten in demselben Medium oder in saurer Kupfervitriollösung zeigten eine sehr regelmäfsige, der Vermehrung der Stromdichte proportional wachsende Polarisation; in neutraler Kupfervitriollösung ist dieselbe nur gering, und der Verf. ist der Meinung, dafs in diesem Falle an der Kathode keine Wasserstoffschicht erzeugt und neben dem Kupfervitriol kein Wasser zersetzt werde. — Bei der eigenthüm-

(1) Pogg. Ann. 151, 286, 398. — (2) Pogg. Ann. 73, 298; erwähnt Jahresber. f. 1847 u. 1848, 295.

lichen Versuchsanordnung ergab sich das überraschende Resultat, dafs der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff direct das Kupferoxyd reducirt, was sich auch einfacher zeigen läfst, wenn man an einen Zinkstreifen einen unten flach gehämmerten und umgebogenen Kupferdraht anlöthet, auf das umgebogene Ende des letzteren Kupferoxyd bringt und dann das Ganze in verdünnte Schwefelsäure hängt. — Bei der Elektrolyse des Kupfervitriols tritt bei Anwesenheit der geringsten Menge freier Schwefelsäure an einer Kupferanode Kupferoxyd auf, an der Kathode nur Kupfer ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung. Trotzdem ist die in solchem Falle auftretende geringe Polarisation durch Wasserstoffentwicklung, aus Säurezersetzung herrührend, bedingt; denn man kann den Wasserstoff nicht nur riechen, sondern sieht auch bei Stromumkehrung das auf der früheren Anode, jetzigen Kathode abgelagerte Kupferoxyd sich reduciren, während welcher Zeit die Polarisation = 0 ist, bis sie nach vollkommener Reduction sich wieder herstellt.

J. H. Koosen (1) verwerthet gewisse Betrachtungen über die *Polarisation in der Combination von zwei Elementen verschiedener Art* zur Vervollkommnung der Construction des Meidinger'schen Elementes behufs sehr langen ununterbrochenen Gebrauchs, sowie zur Einrichtung eines Zink-Platin-Elementes mit übermangans. Kalilösung von monatelang constanter Wirkung.

F. Kohlrausch (2) hat die *Wirkung der Polarisation auf alternirende Ströme* untersucht.

A. Renard (3) hat die Bedingungen untersucht, unter denen die *Passivität des Eisens* eintritt, und gefunden, dafs die Temperatur und die Concentration der angewandten Salpetersäure grofsen Einflufs haben. Je mehr Wasser die Säure enthält, um so niedriger mufs die Temperatur sein, damit ein Eisendraht passiv gemacht werden kann. Dieselbe Menge Säure, die bei einer bestimmten Temperatur einen einzigen Draht

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 241. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 290. — (3) Compt. rend. 79, 159.

passiv machen kann, vermag bei niedrigerer Temperatur deren mehrere hintereinander passiv zu machen. Erschütterung des Drahtes, z. B. Anschlagen an die Gefäfswände, befördert das Passivwerden. Berührung mit Platin, Gold oder Kohle hebt die Passivität nicht auf. Weiter fand Derselbe (1), dafs 10 Minuten langes Verweilen in Salpetersäuredämpfen den Draht ebenfalls passiv macht. In Säure von 30° bis 40° Baumé kann man ein Drahtstück durch mehrmals wiederholtes Eintauchen mit Rühren am eingetauchten Ende passiv machen. Wenn ein Drittel oder ein Viertel eines Drahtstücks 10 Minuten lang in Salpetersäure-Monohydrat getaucht und dann in ein Probirgläschen gestellt wird, das etwas Säure von 30° bis 40° B. enthält, so kann mit dieser Säure aufgefüllt werden und das ganze Drahtstück zeigt sich passiv. Nachdem ein Draht in Säure von 47° B. eingetaucht war, wird er in Säuren von 30° bis 40° nicht mehr angegriffen, in Säuren von 30° bis 36° verliert er aber in einigen Tagen seine Passivität wieder, in Säuren unter 30° schon nach einigen Stunden. Durch Bewegung und Erschütterung tritt der Augenblick, wo diefs geschieht, schon früher ein. — Der P. de Regnon (2), der denselben Gegenstand verfolgte, hat gefunden, dafs der durch eine Eisenelektrode in jede Salpetersäure eintretende elektrische (positive) Strom das Eisen passiv macht, während der austretende die Passivität zerstört. In verdünnter Schwefelsäure wird eine Eisenelektrode schwach angegriffen, entwickelt Sauerstoff und wird passiv für die Salpetersäure. — Die Wirkung der Concentration, sowie der Berührung mit Platin, Gold und Kohle wurde bestätigt gefunden. — Waschen oder Kratzen eines passiven Drahts mit einem gleichen zerstört nicht die Passivität. Diefs und einige andere rein elektrische Versuche zeigen, dafs die meisten Passivität erzeugenden Ursachen auf eine galvanische Wirkung zurückzuführen sind, wodurch Sauerstoff auf das Eisen geführt wird und daselbst polarisirend wirkt. Die Zerstörung der Passivität wird durch

(1) Compt. rend. 79, 506. — (2) Compt. rend. 79, 299.

eine entgegengesetzte Wirkung hervorgebracht, oder durch einen den Sauerstoff erschöpfenden Polarisationsstrom, oder eine Absorption des polarisirenden Gases durch einen sehr oxydirbaren Körper.

P. A. Favre und F. Roche (1) eröffnen einen genaueren Einblick in die Vorgänge bei der *Elektrolyse des kohlens. und des doppelt-kohlens. Natrons.* Das neutrale Carbonat spaltet sich zunächst in $C_2NaO_6 + Na$, wovon das letztere sich auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffentwicklung oxydirt. Bezüglich des ersteren Zersetzungsproductes stehen zwei Annahmen offen: Entweder es zersetzt das Wasser unter Sauerstoffentwicklung und bildet synelektrolytisch (2) $C_2{}^{Na}_{H}O_6$; oder C_2NaO_6 zersetzt sich in $C_2NaO_5 + O$, wovon das erstere Product sich mit Wasser zum Dicarbonat verbindet. Diefs wäre ein metaelektrolytischer (2) Vorgang. — Das Dicarbonat, der Elektrolyse unterworfen, spaltet sich in $Na + C_2HO_6$ (nicht etwa, wie man anzunehmen geneigt ist, in $H + C_2NaO_6$), worauf Na sich unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, während das andere Product in $2\,CO_2 + HO + O$ zerfällt und zu Entwicklung von Kohlensäure und Sauerstoff Veranlassung giebt. — Die calorimetrische Untersuchung der thermischen Vorgänge gab für das neutrale Carbonat 6772 cal, während die theoretische Verbindungswärme = 6620 ist. Das Dicarbonat calorimetrisch 10445 cal, theoretisch 12589.

Gladstone und A. Tribe (3) haben beobachtet, dafs wenn Platten von Kupfer und Platin in eine *Kupferchloridlösung* getaucht und metallisch verbunden werden, auf der Platinplatte Kupferchlorür abgelagert wird, während die Kupferplatte angegriffen wird und ein galvanischer Strom durch die Flüssigkeit von der Platte höherer Spannung zu der niedrigerer Spannung geht. Schwache äufsere Ströme rufen zwischen Platinelektroden eine ähnliche Elektrolyse von $CuCl_2$ in CuCl und Cl hervor. Combinationen von Zink oder Magnesium mit Platin zersetzen

(1) Compt. rend. 78, 1678. — (2) Jahresber. f. 1871, 138, 139. — (3) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 58; Instit. 1874, 352.

das Kupferchlorid noch energischer, mit Ausscheidung von etwas metallischem Kupfer neben dem Chlorür auf der negativen Platte. Analog verhielten sich Quecksilber mit Gold gegen Quecksilberchlorid, wobei Quecksilberchlorür an der Goldplatte niedergeschlagen wurde.

W. Symons (1) hat, um die *Elektrolyse von Oelen und anderen nichtleitenden Flüssigkeiten* zu ermöglichen, dieselben mit Metallsalzlösungen in Alkohol oder Aether vermischt, z. B. mit Zinkchlorid in Alkohol oder Liquor ferri perchlor. fort. mit Aether geschüttelt. Selbst Schwefelkohlenstoff kann durch solche Mischung zum Leiter werden. Die chemischen Zersetzungen, die bei verschiedenen Oelen beobachtet worden sind, wurden zu unvollkommen studirt, als dafs eine Mittheilung hier am Platze wäre.

Onimus (2) hat beobachtet, dafs durch *eine Eiweifsschicht elektrocapillare Erscheinungen* wie durch eine Membran oder einen Capillarspalt stattfinden können. Wenn der Bügel eines U-förmig gebogenen Rohrs mit Eiweifs gefüllt und in beiden Schenkeln zwei verschiedene Salzlösungen vorsichtig aufgefüllt werden, so wirken sie nach einiger Zeit durch Diffusion auf einander. Aus Kupfervitriol und oxals. Kali bilden sich hübsche Krystalle von oxals. Kupferoxyd - Kali. Aus schwefels. Natron einerseits und salpeters. Kalk andererseits bilden sich körnige Krystallmassen von schwefels. Natron und Kalk. Phosphors. Natron, durch eine Eiweifsschicht von salpeters. Kalk oder auch von Chlorcalcium getrennt, giebt phosphors. Kalk auf der Seite des phosphors. Natrons. Während weder das Chlorcalcium noch das phosphors. Natron für sich allein das Eiweifs gerinnen machen, bildet sich bei obigem Versuche an der Stelle der doppelten Zersetzung ein Gerinnsel ähnlich wie eine Reihe von Membranen. Bringt man Eisenchlorid auf die eine, rothes Blutlaugensalz auf die andere Seite des Eiweifses, so bemerkt man nach 2 bis

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 825; Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 31. — (2) Compt. rend. 79, 648.

3 Tagen auf der Berührungsschicht ein starkes blaues Band, welches die Verwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür beweist. — Die Wichtigkeit dieser Thatsachen für die Physiologie liegt auf der Hand.

Becquerel (d. ä.) (1) kommt auf's Neue auf die *elektrocapillaren Vorgänge in porösen Scheidewänden* zurück (2), wodurch gewisse krystallisirte Verbindungen gebildet werden, die natürlich vorkommenden oft äufserst ähnlich sind. Wenn eine gesättigte Fluorammoniumlösung durch ein Pergamentpapier oder ein Collodiumhäutchen von einer gleichfalls gesättigten Chlorcalciumlösung getrennt ist, so überzieht sich die Scheidewand auf der Seite der letzteren Lösung mit Fluorcalciumkryställchen mit abgerundeten Kanten, die die Eigenschaften des Hydrophans haben. — Trennt man durch die Collodiumwand salpeters. Kupferoxyd von Thonerdekalilösung, so ensteht auf der Seite des ersteren Thonerdekupfer in blauen Krystallen, gemischt mit solchen von Kupferoxydhydrat. Die Grundform scheinen quadratische Säulen zu sein. Ersetzt man die Thonerde durch Kieselsäure, so erhält man $CuOSiO_2$, $2 H_2O$, eine Substanz, die sich als Berggrün oder Kupfergrün amorph in der Natur findet. Die künstlich erhaltenen Krystalle scheinen ein schiefes Prisma zu bilden und besitzen die doppelte Strahlenbrechung; sie sind mit solchen von blauem Kupferoxydhydrat gemengt. Man kann ebenso die Silicate von Zink, Eisen, Blei u. s. w. erhalten. Aehnlich wurde künstlicher Spinell (Thonerde-Magnesia) dargestellt.

Nach Becquerel (3) sind die *chemischen Wirkungen zwischen zwei durch eine capillare Scheidewand getrennten Flüssigkeiten* wesentlich bedingt durch die Gröfse der capillaren elektromotorischen Kraft. Ist diese grofs, so werden Metalle aus ihren Lösungen reducirt, ist sie klein, so entstehen Oxyde oder andere Producte, wie in den vorher besprochenen Fällen. Bringt

(1) Compt. rend. 78, 1081. — (2) Jahresber. f. 1872, 112. — (3) Compt. rend. 79, 82.

man eine Metalllösung in das gesprungene Rohr und taucht dieses in Schwefelkaliumlösung, so zeigt sich bald ein Spalt und auf der angrenzenden Wand reducirtes Metall. Bei Eintauchen in Aetzkalilösung werden wegen der bedeutend kleineren elektromotorischen Kraft nur Gold- und Silberlösungen, und diese höchst langsam, reducirt. Dasselbe erreicht man bei Papier- oder Collodiumscheidewänden, die vorzugsweise zur Hervorbringung von Oxyden geeignet sind. Diese erhält man aus metallischen oder Salzlösungen, wenn sie in capillare Berührung mit kiesels. Alkalien oder deren Thonerdeverbindungen gebracht werden. In einzelnen seltenen Fällen werden Kieselsäure und Thonerde durch den Strom übergeführt und geben dann Metallsilicate und Thonerdeverbindungen. Aus den salpeters. Lösungen wurden mittelst Thonerde-Kali die krystallisirten Oxyde von Kupfer, Blei, Zink, Kobalt und Nickel erhalten. Durch Reaction von kiesels. Kali auf essigs. Kalk erhält man Klümpchen mikroskopischer doppeltbrechender Kryställchen von kiesels. Kalk. Aus Chloraluminium, in Thonerde-Kali eingesenkt, wird eine Kruste von doppeltbrechenden Körnchen von Thonerde abgesetzt. — Thonerde-Magnesium entsteht aus Chlormagnesium in Thonerde-Kali. Salpeters. Eisenoxyd in Silicat oder Aluminat von Kali eingesetzt giebt Eisenoxydhydrat in durchsichtigen, rothen, doppeltbrechenden Lamellen. Salpeters. Manganoxyd giebt bei derselben Behandlung krystallinische doppeltbrechende Lamellen von Manganoxydulhydrat, welches sich bald in Hyperoxyd verwandelt. Auch kiesels. Thonerde läfst sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf kiesels. Kali darstellen. Aus saurem chroms. Kali und Kali-Plombit erhält man chroms. Bleioxyd in orangegelben doppeltbrechenden Nädelchen, dessen Analyse dem Melanochroït entspricht. Auch die oben besprochene Bildung von Fluorcalcium gehört hierher.

In einer weiteren Mittheilung legt Becquerel (1) die elektrochemischen Wirkungen dar, die man bei *Verstärkung des Elektro-*

(1) Compt. rend. **79**, 1281.

capillarstroms durch den gleichgerichteten Strom einer Kette von 8 Daniell'schen Elementen erlangt. Befindet sich aufserhalb des Elektrocapillarrohrs eine Schwefelalkalilösung, so ergiebt Chromchlorürlösung einen krystallinischen Niederschlag von wasserhaltigem Chromoxydoxydul. Eisenchlorid an der Stelle des Chlorchroms giebt ein wasserhaltiges Anderthalbfach-Schwefeleisen. Wismuthchlorür giebt Schwefelwismuth-Niederschlag. Essigs. Bleioxyd gab glänzendes metallisches Blei. Salpeters. Kupferoxyd gab glänzendes Metall auf der negativen und krystallinisches Schwefelkupfer auf der positiven Seite. Salpeters. Silber lieferte einen Schwefelsilber-Niederschlag, während Zinkchlorür und Goldchlorür gar keine Einwirkung erfuhren.

Eine fernere Arbeit desselben Autors (1) beschäftigt sich wieder (2) mit den elektrocapillaren Vorgängen in den Organismen. Es wurde festgestellt, dafs das arterielle Blut negativ gegen das venöse ist, dafs beide Blutarten sich indessen stark positiv gegen Wasser, sowie gegen die übrigen thierischen Flüssigkeiten und gegen die Getränke verhalten. — Das Innere von Früchten verhält sich gegen Wasser in allen Fällen positiv.

Th. W. Engelmann (3) hat den Einflufs von porösen Scheidewänden auf die *elektrische Osmose*, d. h. die Durchführung von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom untersucht. Aufser dem schon von Wiedemann (4) gefundenen Gesetze der Abhängigkeit von der Stromstärke und dem elektrischen Leitungsvermögen der Flüssigkeit, fand Er noch folgende Resultate. Die Durchlässigkeit hängt sehr von der Natur der Scheidewand ab. Bezeichnet man die in der Einheit der Zeit durch eine Membran unter dem Einflusse eines Stroms von der Intensität = 1 durchgegangene Flüssigkeitsmenge als *Permeabilitätsconstante* des porösen Mediums, so ist diese für pflanzliche und thierische Membranen, die sich mit Flüssigkeit vollsaugen, weit kleiner als für Thonplatten. Sie sind auch unter sich sehr verschieden

(1) Compt. rend. **79**, 1284. — (2) Jahresber. f. 1870, 143. — (3) Arch. néerl. **9**, 332. — (4) Jahresber. f. 1852, 266; f. 1856, 285.

und mit der Zeit veränderlich. Weiche, wasserhaltige Gewebe haben im Allgemeinen eine gröſsere Permeabilitätsconstante, als feste, trockene. — Der Zweck der Untersuchung war vorzugsweise ein physiologischer.

Becquerel (d. ä.) (1) hat in einer Fortsetzung (2) Seiner Arbeit über die *Rolle des Wassers bei chemischen Verbindungen* gezeigt, wie man die elektromotorische Kraft zweier Salzlösungen oder einer Säurelösung und einer Alkalilösung unabhängig von der Hydratbildung, deren jedesmaliges Eintreten Er früher nachgewiesen, messen kann. Das Mittel dazu bieten Wasserelektroden, d. h. mit destillirtem Wasser gefüllte und je einen depolarisirten Platin- oder Goldstreifen enthaltende gesprungene Glasröhren. Werden solche in die ebenfalls durch einen Capillarspalt getrennten beiden Lösungen gebracht, so heben sich die in diesem Spalt nach beiden Seiten hin stattfindenden Hydratwirkungen gegen die in den beiden Elektrodenspalten stattfindenden auf und man erhält die gewünschte reine Wirkung zwischen den beiden Lösungen. Bestimmt man die elektromotorische Kraft von K_2O, 6 H_2O gegen Schwefelsäurehydrat mit 1, 2, 6, 12, 24, 48 und 96 Aeq. Wasser, so zeigt sich, daſs dieselbe bis zu 6 H_2O zunimmt und dann fortwährend, aber immer langsamer abnimmt. Einige Differenzbestimmungen, mit directen verglichen, gaben ziemlich gute Uebereinstimmung.

In einer ferneren Arbeit (3) theilt Becquerel Mittelzahlen für die auf dem angegebenen Wege bestimmten elektromotorischen Kräfte mit, welche der Reaction des wasserfreien Kali's auf wasserfreie Schwefelsäure und auf wasserfreie Salpetersäure entsprechen. Er findet die erste = 0·32, die zweite = 0·88 von der elektromotorischen Kraft des Elements mit Cadmiumsulfat und schlieſst, daſs beide Säuren, wenn sie sich mit Kali verbinden, ebenso wie dieses 6 Aeq. Wasser enthalten.

(1) Compt. rend. 78, 89. — (2) Jahresber. f. 1873, 123. — (3) Compt. rend. 78, 1169.

H. Herwig (1) veröffentlicht einen Versuch, das *Wesen des galvanischen Leitungswiderstandes* aus den der dynamischen Molekulartheorie entsprechenden Bewegungen der mit Elektricitätssphären umgeben gedachten Moleküle zu erklären.

R. Benoit (2) hat die *Leitungsfähigkeit vieler Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur* innerhalb der Grenzen von 0° bis 860° (Schmelzpunkt des Cadmiums) untersucht. Aufser einer Reihe neuer Werthe für die Leitungsvermögen von 20 Metallen und Legirungen, die übrigens mit den besten früherer Beobachter gut übereinstimmen, ergab sich, dafs bei allen Metallen der Widerstand mit der Temperatur wächst; bei Zinn, Blei, Zink wurde dieses Verhalten bis zu ihrem Schmelzpunkt constatirt. Am stärksten wächst der Widerstand bei Stahl und Eisen. Bei Letzterem verdoppelt er sich bei 180°, vervierfacht sich bei 430° und ist bei 860° ungefähr 9mal so grofs als bei 0°. Bei allen übrigen Metallen nimmt die Leitungsfähigkeit um so rascher ab, je niedriger ihr Schmelzpunkt ist. Während Platin und Palladium ihren Widerstand erst bei 450°, bez. 400° verdoppeln, geschieht diefs bei Blei, Zink, Cadmium, Thallium, Zinn schon zwischen 230° und 200°. In Legirungen ist die Zunahme immer geringer als in den constituirenden Metallen.

H. Herwig (3) weist nach, dafs längeres *Durchleiten eines Stromes durch Eisen- oder Stahlstäbe* deren Widerstand etwas (bis zu 0·001) vermehrt, und zwar in ersteren stärker als in letzteren. Dafs diese Wirkung von der Richtung der Molekularmagnete in diesen Metallen herrührt, folgt aus den Extraströmen, die bei Stromschliefsung und Unterbrechung in ihnen beobachtet werden können.

Auch J. Trowbridge (4) beobachtete eine *Molekularveränderung in Eisen- und Stahlstäben durch durchgeleitete Ströme.*

Der Earl of Rosse (5) hat gezeigt, dafs die von Sale (6) und von Willoughby Smith (6) beobachtete *Veränderung*

(1) Pogg. Ann. **152**, 411. — (2) N. Arch. ph. nat. **51**, 284, Ausz. aus einer Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris. — (3) Pogg. Ann. **153**, 115. — (4) Sill. Am. J. [3] **8**, 18. — (5) Phil. Mag. [4] **47**, 161. — (6) Jahresber. f. 1873, 130.

des Leitungswiderstandes des Selens durch Licht doch wohl nicht der strahlenden Wärme zugeschrieben werden kann, daſs ferner diese Wirkung nicht nach dem Verhältnisse des reciproken Quadrats der Entfernung der Lichtquelle, sondern viel näher proportional der reciproken ersten Potenz abnimmt und daſs endlich bei feuchter Atmosphäre die Einwirkung viel schwächer ist und bei längerer Exposition oft etwas abnimmt.

W. Beetz (1) hat die *Leitungsfähigkeit dreier Glassorten für Elektricität* von Neuem (2) unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wie S. 74 schon berichtet wurde.

Th. du Moncel (3) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit verschiedener Hölzer* untersucht und gefunden, daſs dieselbe fast ausschlieſslich durch deren Wassergehalt bedingt ist und daher dem Stande des Hygrometers bei harten Hölzern träger, bei weichen weniger träg folgt und in jedem einzelnen Falle dem Ohm'schen Gesetze annähernd gehorcht. Die Versuche sind jedoch häufigen Unregelmäſsigkeiten ausgesetzt. Durch Trocknen und Tränken mit Paraffin kann man die meisten Hölzer fast völlig isolirend und von der Luftfeuchtigkeit unabhängig machen. Auch Mineralien (4), namentlich Bausteine, sind je nach ihrer Porosität in ihrer Leitungsfähigkeit stark von der Luftfeuchtigkeit beeinfluſst und Gewebe (5) desgleichen. Bei trockener Luft sind Wollenstoffe schlechtere Leiter als Seide, und unter den Seidengeweben zeichnen sich die schwarzen, namentlich die ordinäreren, in Folge gewisser Appreturstoffe durch enorm hohe Leitungsfähigkeit aus.

F. Braun (6) hat das *elektrische Leitungsvermögen geschmolzener Salze* in der Nähe ihres Schmelzpunktes bestimmt. Setzt man das Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° = 100 Millionen, bei welcher Einheit die bestleitende Schwefelsäure die Zahl 7700 bekommt, so fanden sich der Gröſse nach geordnet

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 23. — (2) Jahresber. f. 1854, 251. — (3) Compt. rend. **79**, 41, 110, 154, 296, 356, 591; Dingl. pol. J. **214**, 81. — (4) Compt. rend. **79**, 753. — (5) Compt. rend. **79**, 945. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 958, Ausz. aus Pogg. Ann. **154**, 161.

die Leitungsvermögen : von $PbCl_2$ = 32200; $NaNO_3$ = 11475; $AgNO_3$ = 8688 (dasselbe eben erstarrt = 4120); NaCl = 8660; KNO_3 = 6500; Na_2SO_4 = 3680; $SrCl_2$ = 2260; K_2CO_3 = 2150; $ZnCl_2$ = 85·9 (dasselbe eben erstarrt = 8·68). Zwischen den Leitungsfähigkeiten der geschmolzenen Salze und derjenigen ihrer wässerigen Lösungen zeigt sich kein durchgehender Parallelismus. Erstere sind von derselben Gröfsenordnung, doch meist erheblich gröfser als letztere, wovon nur $ZnCl_2$ eine auffallende Ausnahme bildet. Ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit anderen physikalischen Eigenschaften ist nicht zu erkennen.

Derselbe (1) hat bei einer grofsen Anzahl natürlicher und künstlicher *Schwefelmetalle* in gut ausgebildeten Krystallen und derben Stücken gefunden, dafs der *Widerstand derselben* verschieden war mit der Richtung, der Intensität und Dauer des Stroms, mit Abweichungen bis zu 30 Proc. des ganzen Werthes. Eine allseitig genügende Erklärung hierfür wagt der Verfasser noch nicht aufzustellen.

O. Grotrian (2) hat die Methode der alternirenden Ströme benutzt, um die *galvanische Leitungsfähigkeit von Schwefelsäure und Salzsäure* bei verschiedener Temperatur und Concentration zu bestimmen. Bezüglich der Abhängigkeit von beiden Factoren sind Tabellen gegeben und gezeigt, dafs das Leitungsvermögen der Schwefelsäure (H_2SO_4) in dem Temperaturintervall von 0° bis 70° und in wässerigen Lösungen von 5 Proc. bis 100 Proc. Gehalt sehr gut durch eine parabolische Formel mit 3 Constanten, die selbst wieder in derselben Weise von dem Procentgehalt abhängen, dargestellt werden können. — Bei Salzsäure im spec. Gew. von 1·03 bis 1·06 und 0° bis 33° Temperaturdifferenz genügen schon lineare Formeln. Die Zahlenresultate stimmen mit den von Kohlrausch und Nippoldt erhaltenen (3) bis auf höchstens 1 Proc. überein. Bei jeder Temperatur tritt

(1) Pogg. Ann. 153, 556. — (2) Pogg. Ann. 151, 378. — (3) Jahresber. f. 1869, 156.

ein Maximum der Leitungsfähigkeit bei einem ganz bestimmten Procentgehalt ein, der bei der Schwefelsäure mit steigender Temperatur gröfser wird, nämlich von 0° bis 70° von 30·2 Proc. auf 35·4 hinaufrückt. Salzsäure hat eine geringere Verschiebung im umgekehrten Sinne.

Nach anschliefsenden Untersuchungen von F. Kohlrausch und O. Grotrian (1) verhält sich *Salpetersäure* bezüglich der Temperatur ähnlich wie Schwefelsäure und hat bezüglich des Salzgehaltes auch ein Maximum des Leitungsvermögens bei 0° für 29·0 Proc., bei 40° für 30·2 Proc. Die Abhängigkeit der Temperaturcoëfficienten vom Salzgehalt läfst sich indessen hier nicht durch eine parabolische Formel darstellen. Das *Leitungsvermögen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden* in wässerigen Lösungen wächst mit der Temperatur nahezu gleichförmig und zwar sind die Temperaturcoëfficienten für alle Chloride in verdünnter Lösung nahezu gleich grofs und nehmen bei steigendem Salzgehalt zuerst alle ab, welchen Verlauf diejenigen des KCl, NH_4Cl und $BaCl_2$ bis zu den gröfsten Concentrationen beibehalten, während diejenigen des NaCl, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ ein Minimum zwischen 10 und 20 Proc. haben und dann wieder steigen. Zwischen den Chloriden der Alkalien und der alkalischen Erden besteht keine durchgehende Verschiedenheit. Nur wenn man von jedem Salz die absolut bestleitende Lösung (bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 18°) herstellt, ordnen sie sich bezüglich der Leitungsfähigkeit in der folgenden Reihe: NH_4Cl, KCl, NaCl, (LiCl), $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$. Ein Maximum des Leitungsvermögens unterhalb des Sättigungspunktes haben $CaCl_2$, $MgCl_2$ und wahrscheinlich LiCl, bei den übrigen wächst das Leitungsvermögen mit der Concentration fortwährend, aber in verschiedenem Grade, bei KCl fast genau proportional. Am schlechtesten leitet $BaCl_2$, am besten NH_4Cl, welches in 25procentiger Lösung halb so gut wie die bestleitende Säure leitet

(1) Nachr. d. königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1874, 405; Pogg. Ann. **154**, 1, 215; im Ausz. Dingl. pol. J. **214**, 337.

und bei 100° gesättigt wahrscheinlich deren Leitungsvermögen erreichen würde. — Bei abnehmender Concentration nähert sich das Verhältnifs des Leitungsvermögens zum Salzgehalt einer Grenze, dem sogen. specifischen Leitungsvermögen des Körpers in wässeriger Lösung. Dieser Grenzwerth ist bei den untersuchten Chloriden nahezu umgekehrt proportional dem chemischen Aequivalentgewicht des wasserfreien Salzes und noch angenäherter proportional dem specifischen Volum des wasserfreien Salzes.

W. Hittorf (1) hat frühere Untersuchungen (2) über die *Elektricitätsleitung der Gase* wieder aufgenommen und namentlich die sogenannte positive Unipolarität der Flammengase verfolgt, die als ein Uebergangswiderstand an der Kathode aufgefafst werden kann und sich auch bei dem gutleitenden Kaliumdampf in geringerem Grad findet. Der Uebergang des Funkens zwischen den Polenden einer Kette wird durch Umgebung der Kathode mit Kaliumdampf aufserordentlich gefördert.

H. Herwig (3) fand das *Leitungsvermögen des Quecksilberdampfes* von ähnlichem Charakter. Dieser verhält sich nicht wie ein metallischer Leiter, sondern etwa wie ein Voltabogen und auch bei ihm macht sich ein Uebergangswiderstand, sowie ein verschiedenes Verhalten des positiven und negativen Poles bemerkbar. Dem Quecksilberdampf von 400° in einer Röhre von 4 mm Durchmesser zwischen flüssigen Quecksilbersäulen als Elektroden kann ungefähr ein Widerstand von 50,000 Siemens'schen Quecksilbereinheiten zugeschrieben werden.

D. Boboulieff (4) hat die *Zerstreuung der Elektricität in Gasen* untersucht und durch Anwendung der dynamischen Gastheorie gefolgert, dafs 1) der Verlust nach dem Coulomb'schen Gesetz stattfinden mufs, was auch Warburg (5) experimentell bestätigt fand; 2) dafs der Zerstreuungscoëfficient umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der absoluten

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 430. — (2) Jahresber. f. 1869, 158. — (3) Pogg. Ann. 151, 350. — (4) Sill. Am. J. [3] 7, 118 aus dem Journ. d. russ. chem. u. phys. Gesellschaft. — (5) Jahresber. f. 1872, 106.

Temperatur; 3) direct proportional dem Druck des Gases sein mufs und dafs er 4) von der Natur des Gases abhängt. — Das zweite Gesetz ist dem allgemeinen Sinne nach in Uebereinstimmung mit einem älteren Resultat Matteucci's (1), wonach in trockener Luft die Zerstreuung mit steigender Temperatur wächst. Die Gesetze 3) und 4) hat Boboulieff selbst durch Versuche bestätigt gefunden. Der reciproke Werth des Zerstreuungscoëfficienten der Luft nahm von 760 mm Druck bis 30 bis 50 mm Druck von 210 auf 1700 zu und verhielt sich bei Luft und Wasserstoff (unter 760 mm) wie 210 zu 878. Diese Veränderlichkeit ist bedeutend gröfser, als sie Warburg gefunden hatte.

J. W. Fewkes (2) hat durch einige Versuche gelehrt, dafs die *elektricitätzerstreuende Kraft der Flammen* unabhängig von deren Natur und Gröfse, sowie von der Art der Ausströmungsöffnung (bei Gasflammen) ist; dafs diese Kraft jedoch nur wirklichen Flammen, nicht aber unentzündeten Gasströmen zukommt.

A. Boillot (3) hat bei der Fortsetzung Seiner Versuche über die *Wirkung des dielektrischen Zustandes* (4) gefunden, dafs der Uebergang der Elektricität mit demselben Erfolg auch durch gröfsere Zwischenräume (von 3 bis 4 mm) zwischen den mit Graphitpulver gefüllten Röhren stattfindet.

L. Boltzmann (5) hat an Seinen Beobachtungen zur Bestimmung der *Dielektricitätsconstante* schlechtleitender Körper (6) Verbesserungen angebracht. Folgende kleine Tabelle enthält die Werthe von E, d. h. der Gröfse, welche angiebt, wie vielmal schwächer eine dielektrische Kugel im homogenen Felde (d. h.

(1) Jahresber. f. 1849, 189, woselbst aber gerade dieses Resultat keine Erwähnung gefunden hat. — (2) Sill. Am. J. [3] **9**, 207. — (3) Compt. rend. **79**, 636. — (4) Jahresber. f. 1873, 119. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 307; im Ausz. Pogg. Ann. **152**, 525. — (6) Jahresber. f. 1873, 117, (4). — Die früheren Abhandlungen Boltzmann's über diesen Gegenstand finden sich Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 256; **67**, 17; **68**, 81; Pogg. Ann. **151**, 482 u. 531.

in einem Raum, wo das Potential der wirkenden elektrischen Kräfte einen constanten Werth hat) angezogen wird, als eine gleichgroſse eines vollkommenen Leiters; die eigentliche Diëlektricitätsconstante D steht mit E in der Beziehung:

$$E = \frac{D+2}{D-1}.$$

Die Columne I. enthält die aus Beobachtung der diëlektrischen Fernwirkung abgeleiteteten Werthe, II. die aus Condensatorversuchen erhaltenen und III. die aus Maxwell's elektromagnetischer Lichttheorie (1) folgenden. Nach dieser muſs nämlich D direct gleich dem Quadrat des Brechungscoëfficienten des betreffenden Körpers sein.

	I.	II.	III.
Schwefel	3·90	3·84	4·06
Paraffin	2·32	2·32	2·33
Colophonium	2·48	2·55	2·38
Hartgummi	3·48	3·15	—

N. Schiller (2) dagegen fand folgende Werthe, wobei die Methode I. etwas modificirt war:

	I.	II.	III.
Hartgummi	2·21	2·76	—
Reines Kautschuk	2·12	2·34	2·25
Vulcanisirtes Kautschuk	2·69	2·94	—
Paraffin (schnell abgekühlt, fast durchsichtig)	1·68	1·92	—
Paraffin (langsam gekühlt, milchweiſs) . .	1·85	2·47	2·19-2·34
Halbweiſses Glas, erstes Stück	2·96	4·12 (beide Stücke)	—
„ „ zweites Stück . . .	3·66		
Weiſses Spiegelglas	5·83	6·34	—
Colophonium	—	—	2·37
Stearin	—	—	2·37
Schwefel	—	—	4·27.

Die Zahlen der Columne III. beruhen hier auf eigenen Bestimmungen des Brechungsquotienten.

In anisotropen Medien muſs die Diëlektricitätsconstante nach verschiedenen Richtungen hin einen verschiedenen Werth besitzen.

(1) Phil. Trans. **155** (1865), 459; Treatise on electricity and magnetism, **2**, 386. — (2) Pogg. Ann. **152**, 535.

L. Boltzmann (1) hat an Schwefelkrystallen ihren Werth in den drei Hauptaxenrichtungen untersucht und sie mit den Quadraten der Hauptbrechungsquotienten verglichen. Er fand :

	D_1	D_2	D_3
durch den Versuch	4·773	3·970	3·811
nach der Lichttheorie	4·596	3·886	3·591.

Unter Boltzmann's Leitung haben Romich und Fajdiga (2) festgestellt, daſs die *Oberflächenbeschaffenheit diëlektrischer Körper* keinen Einfluſs auf die diëlektrische Fernwirkung ausübt; während Romich und Nowak (3) die *diëlektrische Nachwirkung* untersucht haben. Diese Eigenschaft, welche Faraday elektrische Absorption genannt hat, besteht darin, daſs bei manchen Körpern die diëlektrische Polarisation mit der Dauer der Einwirkung der constanten elektrisirenden Kräfte an Intensität zunimmt. Sie fanden, daſs eine aus einem Schwefelkrystall geschliffene Kugel keine Nachwirkung zeigte, Kugeln aus Quarz, Glas und Fluſsspath zeigten sehr merkliche Nachwirkung; weniger ist sie bei Kalkspath constatirt. Eine gegossene Selenkugel zeigte 24 Stunden nach dem Guſs erhebliche Nachwirkung, an späteren Tagen verhielt sie sich wie ein guter Leiter. Eine aus Schwefel vermischt mit gut leitendem Graphitpulver gegossene Kugel zeigte starke Nachwirkung.

L. Boltzmann (4) hat auch die *Diëlektricitätsconstanten von Gasen* bestimmt und folgende vergleichende Tabelle für die Quadratwurzel aus dieser Gröſse *D* (für 760 mm Barometerdruck) und die von Dulong beobachteten Brechungsquotienten *n* aufgestellt :

	$\sqrt{D}$	n
Luft	1·000295	1·000294
Kohlensäure	1·000473	1·000449
Wasserstoff	1·000132	1·000138
Kohlenoxyd	1·000345	1·000340
Stickoxydul	1·000497	1·000503
Oelbildendes Gas	1·000656	1·000678
Sumpfgas	1·000472	1·000443.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 342. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 367. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 380. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 795.

J. Stefan (1) hat eine Abhandlung über die *Gesetze* der magnetischen und elektrischen Kräfte *in magnetischen und diëlzktrischen Medien* und ihre Beziehung zur Theorie des Lichts veröffentlicht.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. L. Holz (2) hat durch *Auflösungsversuche an Stahlmagneten* gefunden, 1) dafs die Gröfse des magnetischen Momentes eines Stahlstabs von der Structur des Eisens und der damit verbundenen Structur des Kohleneisens abhängig ist, 2) dafs dieses Moment (bezogen auf die Gewichtseinheit 1 mg) durch Wegnahme von magnetisirtem Eisen fällt, durch Wegnahme von magnetisirtem Kohleneisen aber steigt. 3) Die beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohleneisentheilchen sind magnetisirbar und werden permanent magnetisch. Von 4 untersuchten *Graphit*stücken zeigte sich das eisenhaltigste, angeblich von Baireuth, zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets diamagnetisch, die 3 übrigen magnetisch; 2 Stäbchen aus einem Stück von dem angegebenen Fundort Kronberg (England) erhielten permanenten Magnetismus. — *Tannenholzkohle*, *Weifsbuchenholzkohle* und *Rufs* erwiesen sich als diamagnetisch.

W. Beetz (3) ruft gegen v. Jacobi's Untersuchung (4) *elektrolytisch dargestellter Magnete* Seine eigene frühere Arbeit hierüber (5) ins Gedächtnifs und ergänzt sie durch neuere von Ihm gefundene Resultate, die Er folgendermafsen zusammengestellt hat: Das aus salmiakhaltiger Eisenlösung niedergeschlagene Eisen ist in ganz hervorragendem Mafse des permanenten Magnetismus fähig, das aus den anderen Lösungen nur in geringerem Grade. Entsteht der Niederschlag unter der Einwir-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 589. — (2) Pogg. Ann. **151**, 69. — (3) Pogg. Ann. **152**, 484, aus den Sitzungsber. d. bayr. Academie. — (4) Jahresber. f. 1872, 127. — (5) Pogg. Ann. **111**, 107.

kung eines starken Magnetismus (und unter Vermeidung schädlich wirkender Nebenumstände, wie sie in v. Jacobi's Versuchsanordnung stattfanden), so bilden sich aus der salmiakhaltigen Lösung starke Magnete von gleichmäſsiger Structur, während aus salmiakfreier Lösung Magnete gebildet werden, deren Structurunregelmäſsigkeiten Folgepunkte hervorrufen und dadurch den von vornherein schon schwächeren Magnetismus des Niederschlags noch schwächer erscheinen lassen. Ein nicht unbedeutender Grad von Coërcitivkraft ist aber dem galvanischen Eisen unter keinen Umständen abzusprechen, es sei denn, daſs es durch Glühen oder dergleichen Processe in seiner Structur verändert worden ist.

W. F. Barret (1) hat die *molekularen Veränderungen bei der Magnetisirung von Eisen, Nickel und Kobalt* untersucht, die beim Eisen schon groſsentheils bekannt waren. Es zeigte sich, daſs auch Nickel und Kobalt nach dem Schlieſsen des magnetisirenden Stroms einen Ton von sich gaben, der beim Kobalt am kräftigsten war, sogar metallischer klang als bei einem entsprechenden Eisenstab. Eisen- und Kobaltstäbe scheinen durch Magnetisirung etwas verlängert zu werden, Nickelstäbe nicht. Da jedoch das Kobalt etwas eisenhaltig war, so ist dieſs Resultat nicht zuverlässig. — Durch bedeutende Temperaturerhöhung verliert, wie Faraday schon gezeigt hat, Eisen seinen Magnetismus, um ihn beim Fallen der Temperatur auf einen gewissen Punkt rasch wiederzugewinnen. Barret fand, daſs um diesen Temperaturpunkt herum eine innere Aenderung in einem Eisendraht vor sich geht. Es findet eine plötzliche Ausdehnung statt, seine thermoëlektrische Stellung wird verändert, ein Ton wird hörbar und ein plötzliches Wiederaufglühen findet statt, ehe er ganz aufhört zu glühen. Auch das thermische und elektrische Leitungsvermögen scheinen sich zu verändern. — Derselbe erwähnt auch eine neue Darstellungsweise eines sehr harten zähen Eisens

(1) Phil. Mag. [4] 47, 51.

durch Einwirkung eines starken Elektromagnets auf das schmelzende Metall.

Bezüglich der von G. Wiedemann vorgeschlagenen Benutzung des verschiedenen *magnetischen Verhaltens von Eisensalzen zur Erkennung der Constitution der Lösungen* siehe diesen Ber. S. 100.

Optisch-chemische Untersuchungen.

V. Wartha (1) macht vorläufige Mittheilung über die Herstellung leicht und sicher wieder erhaltbarer *constanter Normalflammen* für photometrische Zwecke. Der Apparat besteht aus einer mit Aether gefüllten, mit kochendem Wasser umgebenen Natterer'schen Flasche, aus welcher durch eine regulirbare Capillaröffnung der Aetherdampf in den Brenner diffundirt.

J. L. Soret (2) fand die Ansicht Hirn's (3), wonach die glühenden, das *Leuchten der Flammen* verursachenden Kohlentheilchen durchsichtig würden, nicht bestätigt, sondern wies an rufsenden, wie an nicht rufsenden Flammen diffuses Reflexionsvermögen und Polarisation des auffallenden Sonnenlichts nach. Die von Ihm gefundenen Thatsachen sind in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von A. Lallemand (4) über die *Beleuchtung opaker Körper*. Während aber dieser in Uebereinstimmung mit früher (5) entwickelten Anschauungen die Erscheinungen der diffusen Reflexion und Beleuchtung auf Aetherwellen zurückführt, die von jedem Theilchen ausgehen, führt Soret (6) dieselben auf gewöhnliche Reflexion von unregelmäfsig gestalteten und vertheilten festen Partikeln. oder von Hohlräumen und Sprüngen zurück, die Er fast in allen untersuchten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 103. — (2) N. Arch. ph. nat. 50, 243; Compt. rend. 78, 1299. — (3) Jahresber. f. 1873, 134. — (4) Compt. rend. 78, 1272. — (5) Jahresber. f. 1871, 175; f. 1873, 157. — (6) Compt. rend. 79, 35.

durchsichtigen Körpern, die innerlich stark erleuchtet wurden, vorfand. Das unpolarisirte Licht, welches ein nur durch polarisirte Strahlen erleuchteter Körper ausgiebt, erklärt Er durch vervielfältigte innere Reflexionen, wogegen Lallemand in einer weiteren Arbeit (1) über die Gesetze der diffusen Reflexion indessen protestirt.

Joubert (2) hat festgestellt, dafs die *Phosphorescenz des Phosphors* nur eine begleitende Erscheinung der Oxydation des Phosphordampfs ist, die bei völligem Ausschlufs der Berührung mit Sauerstoff aufhört. Der Vorgang ist durch Temperatur und Druck beeinflufst und kann bei gegebener Temperatur nur zwischen bestimmten Druckgrenzen vor sich gehen. Die untere Grenze ist so niedrig, dafs sie sich der Bestimmung entzieht. Die obere wächst ungefähr proportional der Temperaturänderung und es scheint, dafs bei 14° die Phosphorescenz gänzlich aufhört. Mischt man den Sauerstoff mit einem indifferenten Gase, so wirkt diefs nicht nur durch Verdünnung des Sauerstoffs, sondern beeinträchtigt die Phosphorescenz auch, wenn der Partialdruck des letzteren derselbe bleibt, und zwar je nach der Natur des Gases in verschiedenem Grade. Diese Eigenschaft des Phosphors kann zu seiner Auffindung in Vergiftungsfällen, namentlich aber auch zur Nachweisung sehr geringer Sauerstoffmengen verwerthet werden. Joubert selbst hat auf diese Art nachgewiesen, dafs Silberoxyd und Quecksilberoxyd bei 100° in merklichem Grade zersetzt werden. *Schwefel* und *Arsen* phosphoresciren genau nach denselben Gesetzen. In Luft erscheint die Phosphorescenz des Schwefels bei etwa 200°, beim Arsen etwas später.

Terquem und Trannin (3) beschreiben eine neue Methode zur *Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten* und theilen einige Resultate zum Vergleich mit schon bekannten zu-

(1) Compt. rend. 79, 693. — (2) Compt. rend. 78, 1853. — (3) Compt. rend. 78, 1843.

verlässigen Angaben mit, die der Methode sehr zur Empfehlung gereichen.

Mascart (1) hat den *Einfluſs der Compression auf das Brechungsverhältniſs des Wassers* bestimmt. Setzt man den Compressionscoëfficienten des Wassers von Grassi als richtig voraus, so folgt aus den Versuchen, daſs das alte aus der Emissionstheorie des Lichts überkommene Gesetz, das specifische Brechungsvermögen der Körper $\frac{n^2-1}{d}$ sei für alle Dichteänderungen constant, durchaus unrichtig ist und daſs die Gröſse $\frac{n-1}{d}$ [die von Dale und Gladstone (2), sowie von Landolt (3) als spec. Brechungsvermögen bezeichnete Gröſse] sich einem constanten Werthe mehr nähert, aber immerhin nicht hinlänglich, um ein Gesetz zu begründen. — Die sehr feine Beobachtungsmethode erlaubte auch, die *Temperaturerniedrigung, die durch plötzliche Druckverminderung* entsteht, auf optischem Wege zu messen. Mit Zugrundelegung von Dale und Gladstone's Werth für die Abnahme des Brechungsindex des Wassers bei Temperaturerhöhung (4) ergab sich eine Temperaturerhöhung von 0·00110 für 1 atm Druckvermehrung, welcher Werth fast genau mit dem aus der mechanischen Wärmetheorie sich ergebenden zusammenfällt.

Mascart (5) hat sich auch mit dem *Brechungsverhältnisse der Gase* beschäftigt. Die Gröſse $n-1$, die bei den Gasen an Stelle der brechenden Kraft in Betracht gezogen wird, nennt Er den Brechungsüberschuſs (excès de réfraction). Dieselbe müſste, wenn das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz streng richtig wäre, proportional dem Druck p sein. Statt dessen findet Mascart durch Seine Versuche, daſs :

$$n-1=a(1+bp)$$

(1) Compt. rend. **78**, 801; Pogg. Ann. **153**, 154. — (2) Jahresber. f. 1863, 98. — (3) Jahresber. f. 1864, 102. — (4) Jahresber. f. 1859, 440. — (5) Compt. rend. **78**, 617; Pogg. Ann. **153**, 149.

wo a und b Constante sind. — Nach Regnault's Tafeln läfst sich die Dichte eines Gases sehr angenähert durch die Formel darstellen :

$$\frac{d}{p} = a' (1 + b'p)$$

so dafs, wenn der Brechungsüberschufs der Dichte direct proportional wäre, $b = b'$ sein müfste, was aber, wie nachstehende Tabelle lehrt, nur in sehr roher Annäherung der Fall ist. — Zwischen constanten Drucken, aber veränderlicher Temperatur t müfste $n - 1$ dem Factor $(1 + \alpha t)$ umgekehrt proportional sein; statt dessen ergab sich aber ein für verschiedene Gase variabeler Factor β. Die letzte Columne der Tabelle enthält endlich die absoluten Werthe des tausendfachen Brechungsüberschusses $(n_0 - 1)$ der Natriumlinie für die Temperatur 0° und den Druck von 760 mm.

Gase	Zusammendrückbarkeit		Brechung		Temperatureinflufs	
	t	b	t	b	β	$1000 (n_0 - 1)$
Wasserstoff	10°	−0·00057	22°	−0·00087	0·00381	0·1388
Atm. Luft	5	+0·00107	22	+0·00072	0·00383	0·2923
Stickstoff	5	0·00068	21	0·00085	0·00382	0·2972
Stickstoffoxydul	9·3	0·00754	18·5	0·0088	0·00388	0·5084
Stickstoffoxyd	—	0·00225	12	0·00070	0·00367	0·2967
Kohlenoxyd	—	0·00435	—	0·00089	0·00367	0·3336
Kohlensäure	8	0·00901	17	0·0072	0·00406	0·4494
Schweflige Säure	7·7	0·0322	13	0·025	0·00471	0·6820
Cyangas	—	0·0322	25	0·027	—	0·8202.

Mascart (1) hat nach derselben Methode die *Dispersion mehrerer Gase* bestimmt. Bei Zugrundelegung der Cauchyschen Dispersionsformel, wonach der Brechungsindex :

$$n = A\left(1 + \frac{B}{\lambda^2}\right)$$

worin λ die Wellenlänge ist, fand sich die Constante B :

(1) Compt. rend. **78**, 679.

bei	atmosph. Luft	= 0·0058
„	Stickstoff	= 0·0069
„	Wasserstoff	= 0·0044
„	Stickstoffoxydul	= 0·0127
„	Kohlenoxyd	= 0·0075
„	Kohlensäure	= 0·0052
„	Cyangas	= 0·0100

Stickstoffoxydul und Cyan haben stärkere Dispersion als Wasser; die der atm. Luft ist etwa $^3/_5$ von der des Wassers und ihr Werth stimmt fast genau mit dem früher von Ketteler (1) gefundenen überein.

V. v. Lang (2) leitet aus sehr sorgfältigen Versuchen folgende Formel für die *Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses der Luft von der Temperatur* ab:

$$n = n_0 - 0{\cdot}000\,000\,905\, t + 0{\cdot}000\,000\,002\,35\, t^2$$

worin n_0 nach Biot und Arago's Beobachtungen = 1·0002945 zu setzen wäre. Diese Coëfficienten weichen von denen Mascart's erheblich ab.

A. Arzruni (3) hat die *optischen Constanten des Terpentinölhydrates* bestimmt. Das krystallographische Axenverhältniſs der Krystalle ist : $a : b : c$ = 0·80722 : 1 : 0·47640. Die Fläche $\infty\bar{P}\infty$ ist die Ebene der optischen Axen, a die erste Mittellinie. Der Winkel der optischen Axen ist für Lithiumlicht = 77°37′, Natriumlicht = 77°27′, Thalliumlicht = 77°18′, die Dispersion der optischen Axen also sehr gering.

G. Quincke (4) hat an 18 verschiedenen Metallen die *Haupteinfallswinkel und Hauptazimuthe* für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien bestimmt.

E. Wiedemann (5) hat die *elliptische Polarisation des Lichtes und ihre Beziehungen zu den Oberflächenfarben der Körper* untersucht. Für 2 Fuchsinspiegel, einen von Anilinviolett

(1) Ketteler, über die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 451; Pogg. Ann. **153**, 448. — (3) Pogg. Ann. **152**, 282. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 336. — (5) Pogg. Ann. **151**, 1.

und einen von Kupfer wurde für je 5 Spectralfarben das Gesetz der Abhängigkeit der Verzögerungsphase vom Einfallswinkel empirisch festgestellt. Auch bei dem von einer concentrirten Fuchsinlösung reflectirten Licht wurde starke elliptische Polarisation gefunden. Ferner wurden die von Haidinger zum ersten Male bemerkten (1) Farbenänderungen der Körper mit Oberflächenfarben bei ihrer Berührung mit Medien von verschiedener Brechbarkeit in ziemlichem Umfang untersucht, wobei sich eine ganz erstaunliche Verschiedenheit der Oberflächenfarbe je nach dem berührenden Medium ergab und bestätigt wurde, dafs der sogenannte orientirte Flächenschiller (2) unabhängig von einer bestimmten Anordnung der Oberflächentheilchen ist. Unter den Beziehungen, die sich ergeben haben, ist besonders hervorzuheben, 1) dafs die am stärksten (in Luft) reflectirten Farben auch die stärkste elliptische Polarisation zeigen und 2) dafs der Haupteinfallswinkel (dessen Tangente das Brechungsverhältnifs ist) den schnellsten Aenderungen für Wellenlängen, die nahezu Absorptionsstreifen entsprechen, unterworfen ist, was mit einem Satz von Kundt (3) übereinkommt. Die halbmetallischen Körper verhalten sich in Bezug auf den Gang der Verzögerungsphasen für solche Strahlen, die sie durchlassen, wie durchsichtige Körper, für die absorbirten wie Metalle.

Wiedemann (4) hat aufserdem noch das *von übermangans. Kali reflectirte Licht,* in dessen Spectrum schon Stokes Streifen entdeckt hatte (5), näher untersucht. Die Resultate haben aber ausschliefslich für die Optik Interesse.

A. Kundt (6) hat gefunden, dafs *temporärer Dichroïsmus durch Zug* hervorgebracht werden kann an Kautschuk, Guttapercha und in geringem Grad an Leim, der durch Glycerinzusatz dehnbar gemacht und durch gewisse Farbstoffe gefärbt ist.

(1) Jahresber. f. 1852, 162. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 194. — (3) Jahresber. f. 1871, 158. — (4) Pogg. Ann. **151**, 625; Phil. Mag. [4] **48**, 231; N. Arch. ph. nat. **49**, 217. — (5) In der Jahresber. f. 1858, 156 ff. besprochenen Arbeit. — (6) Pogg. Ann. **151**, 125; N. Arch. ph. nat. **49**, 358.

S. C. Tisley (1) giebt eine namentlich für Taschenspectroskope zweckmäfsige Construction eines verstellbaren Spaltes an.

J. G. Hofmann (2) hat das geradsichtige Prismensystem Seines *Spectroskops* verkürzt und dadurch ein gröfseres Gesichtsfeld gewonnen. — F. Kefsler (3) berechnet Prismen für Emsmann's (4) euthyoptrisches (zu deutsch geradsichtiges) Spectroskop. — J. L. Soret (5) beschreibt ein Spectroskop mit fluorescirendem Ocular zur Beobachtung ultravioletter Spectren, F. Zöllner (6) ein Ocularspectroskop für Sternbeobachtungen. — Th. Grubb (7) giebt Mittel und Wege an, um die Krümmung der Spectrallinien in gröfseren Spectralapparaten zu beseitigen, welchen Zweck H. G. Madan (8) auf andere Weise zu erreichen sucht.

F. Kingdon (9) schlägt zu spectralanalytischen Zwecken eine schlitzförmige Oeffnung für den *Bunsen'schen Brenner* vor, wodurch lebhaftere Spectra erzielt werden sollen.

B. Delachanal und A. Mermet (10) beschreiben unter dem Namen *Fulgurator* einen Apparat zur bequemen Untersuchung der Spectren von Metalllösungen.

Lecoq de Boisbaudran (11) hat ein für den praktischen Chemiker sehr brauchbares Werk über Spectra mit vielen gut ausgeführten Spectraltafeln veröffentlicht.

R. Thalén (12) hat eine ausführliche Arbeit über die *Spectren des Yttriums, Erbiums, Didyms und Lanthans* veröffentlicht.

(1) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 27. — (2) Compt. rend. **79**, 581. — (3) Pogg. Ann. **151**, 507. — (4) Jahresber. f. 1872, 146. — (5) N. Arch. ph. nat. **49**, 338; Pogg. Ann. **152**, 167; Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 407. — (6) Ber. d. K. sächs. Ges. d. Wiss. März 1874; Pogg. Ann. **152**, 503; Phil. Mag. [4] **48**, 156. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 308; Chem. News **29**, 222. — (8) Phil. Mag. [4] **48**, 116. — (9) Chem. News **30**, 259. — (10) Compt. rend. **79**, 800; Ann. chim. phys. [5] **3**, 435; Pogg. Ann. **155**, 474. — (11) Spectres lumineux. Spectres prismatiques et en longueurs d'ondes, destinés aux récherches de chimie minérale. Paris, Gauthier-Villars 1874; angezeigt N. Arch. ph. nat. **51**, 76. — (12) Bull. soc. chim. [2] **22**, 350 aus K. Svensk, Vetenskap's Acad. Handlingar **12** (1873).

Eines der wichtigsten Resultate Seiner Untersuchung ist, dafs die bisher für gemeinschaftlich gehaltenen Linien dieser Metalle von Verunreinigungen derselben herrühren.

Ch. Horner (1) beschreibt in Wort und Bild die *Spectren von Phosphorsäure- und Borsäureperlen* mit verschiedenen Metallzusätzen, welche für die Löthrohranalyse Dienste leisten können. Die Spectralerscheinungen folgender Combinationen sind besprochen : Phosphorsäure 1) mit Uranoxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen, 2) mit Chromoxyd, 3) mit Didymoxyd, 4) mit Wolframoxyd, 5) mit Molybdänoxyd. — Borsäure 1) mit Nickel, 2) mit Wolframoxyd, 3) mit Molybdänoxyd, 4) mit Cadmiumsalzen. — Diese Nickelprobe erwies sich als sehr empfindlich.

G. Salet (2) macht auf Gesetzmäfsigkeiten in der *Vertheilung der Lichtmaxima im primären Spectrum des Schwefels* aufmerksam, ähnlich wie sie Thalén (3) im Absorptionsspectrum des Joddampfes nachgewiesen hat.

E. Goldstein (4) hat die Behauptung Wüllner's (5), dafs die *Gasspectren erster und zweiter Ordnung* nur durch den discontinuirlichen oder continuirlichen Charakter der Entladung bedingt seien, einer gründlichen Untersuchung unterworfen und dieselbe besonders deshalb als verwerflich gefunden, weil mehrere in denselben Inductionsstromkreis eingeschaltete Röhren, die stets denselben Rhythmus der Entladung haben, doch Spectra verschiedener Ordnung aufweisen können. Nach Goldstein ist das Aussehen des Spectrums wesentlich durch die Stromintensität und die mit ihr wachsende Temperaturerhöhung bedingt. Mit dem Steigen der Temperatur verbreitern sich die Linien eines Linienspectrums, während die Dichte des Gases ohne directen Einflufs ist.

J. Chautard (6) giebt vorläufigen Bericht über die *Entladung in Geifsler'schen Röhren unter dem Einflufs eines star-*

(1) Chem. News **29**, 66. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 548. — (3) Jahresber. f. 1870, 174. — (4) Berl. Acad. Ber. 1874, 593. — (5) Jahresber. f. 1872, 143. — (6) Compt. rend. **79**, 1123.

ken Magnets. Das Spectrallicht des Schwefels und Selens verliert an Intensität bis zum Verschwinden, das des Chlors und Broms wird im Gegentheil lebhafter, indem neue glänzende Liniengruppen auftreten.

W. de Fonvielle (1) hat bei einer Luftballonfahrt zwischen 1000 und 1500 m Höhe in einem gegen die Sonne gerichteten Handspectroskop eine *Ausdehnung der blauen Strahlen des Spectrums* über die violette Region hinaus bemerkt, während die rothe Spectralgegend keine Veränderung erlitten hatte.

Blitzspectren sind von Th. Hoh (2) und von L. Clark (3) beobachtet worden.

Nach A. J. Ångström's (4) Ansicht ist die im *Nordlichtspectrum* immer auftretende gelbe Linie einer Fluorescenz oder Phosphorescenz zuzuschreiben, erregt durch eine an sich lichtschwache, aber an ultravioletten Strahlen reiche elektrische Entladung. Die übrigen Linien stimmen ziemlich gut mit den am negativen Pol einer mit ganz trockener, sehr verdünnter atmosphärischer Luft gefüllten Röhre auftretenden Hauptlichtstreifen überein.

S. Lemström (5) hat auf einer Reise durch Lappland mehrfach Nordlichter beobachtet und unterscheidet an ihnen 3 Typen. Betrachtungen über die Natur der elektrischen Entladungen dabei und Vergleichungen mit den Resultaten früherer Beobachtungen füllen die umfangreiche Arbeit.

A. Wijkander (6) veröffentlicht die Resultate Seiner Nordlichtbeobachtungen auf der schwedischen Expedition nach Nordspitzbergen 1872 bis 1873.

A. W. Wright (7) hat festgestellt, dafs das *Spectrum des Zodiacallichtes* ein continuirliches und dasselbe wie das von schwachem Tageslicht ist, dafs es keine ihm eigenthümlichen Streifen enthält und keinerlei Verwandtschaft mit dem Nordlichtspectrum hat.

(1) Compt. rend. **79**, 816. — (2) Pogg. Ann. **152**, 178. — (3) Chem. News **30**, 28. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 424; N. Arch. ph. nat. **50**, 204. — (5) N. Arch. ph. nat. **50**, 225, 355. — (6) N. Arch. ph. nat. **51**, 25. — (7) Sill. Am. J. [3] **8**, 39; N. Arch. ph. nat. **51**, 182.

E. Hagenbach (1) theilt fortgesetzte (2) Untersuchungen über *Fluorescenz* mit. Am *Blattgrün* wies Er nach, dafs im Fluorescenzspectrum des alkoholischen Auszugs die Maxima im Vergleich zu denen des ätherischen Auszugs etwas nach der rothen Seite hin verschoben erscheinen und dafs das die beiden Maxima trennende Minimum beim Aetherauszug deutlicher ausgesprochen ist. Beim festen Chlorophyll fand Er jetzt auch Fluorescenz, wenn auch schwächer als beim gelösten. Das Spectrum derselben zeigte sich weniger ausgedehnt und merklich nach der Seite geringerer Brechbarkeit hin verschoben. — Das *Photen* wurde optisch als identisch mit dem *Anthracen* erkannt und letzterer Körper im festen Zustand genauer als früher geprüft. Es fanden sich 7 Maxima im Fluorescenzspectrum. Auch die blauviolett fluorescirenden Lösungen dieses Stoffs in Alkohol, Aether und Benzin wurden untersucht und bei ihnen dieselbe Verschiebung der Maxima nach dem violetten Ende hin bemerkt, die auch H. Morton (3) fand; doch schreibt Hagenbach im Gegensatz zu Diesem auch dem *reinen* Anthracen das Spectrum mit 6 bis 7 Maximis zu, hat dagegen Absorptionsstreifen in den Lösungen desselben nicht entdecken können. Hagenbach untersuchte ferner die schmutziggrüne Fluorescenz des *Diphenylamins* und zwei nahezu gleichfluorescirende Flüssigkeiten, von denen die eine als Nebenproduct beim Erhitzen des salzsauren Diphenylamins mit Methylalkohol behufs Darstellung des Methyldiphenylamins erhalten worden war, während die andere das Waschwasser nach der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon war, nachdem die Hauptmasse des Chromalauns ausgewaschen war. — Auch am gewöhnlichen weifsen *Papier* fand Hagenbach eine weifsliche, merklich andauernde, also phosphorescenzartige Fluorescenz, die bei der Linie *b* beginnt, in der Gegend von *G* ein Maximum erreicht und sich bis ins Ultraviolette hinein erstreckt. Das Fluorescenz-

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 303. — (2) Jahresber. f. 1872, 149. — (3) Jahresber. f. 1872, 151.

spectrum hat zwei ziemlich starke, durch ein Minimum getrennte Maxima. — Den Beschlufs bildet die Untersuchung der *Platincyanüre* folgender Körper : Kalium, Natrium, Kalium-Natrium, Ammonium, Natrium-Ammonium, Baryum, Strontium, Strontium-Kalium, Calcium, Kalium-Calcium, Magnesium. Ihre Fluorescenzerscheinungen sind sehr mannigfach, da jedes Salz mehrere Hydrate liefert, die in Bezug auf Körperfarbe wie auf Fluorescenz verschieden sind. Ihre Körperfarbe wird hauptsächlich von der Absorption der Fluorescenz erregenden Strahlen bedingt. Die meisten haben auch schöne Oberflächenfarben.

O. Lubarsch (1) hat das derivirte *Spectrum des Fluorescenzlichtes* nach einer neuen Methode beobachtet und danach unter anderen zwei noch nicht als fluorescirend bekannte Flüssigkeiten : alkoholischen Palisanderholzextract und Diazoresorufin (ein Derivat des Resorcins) untersucht. Der Hauptzweck Seiner über sehr viele Substanzen sich erstreckenden Arbeit war aber ein theoretischer und hatte zum Ergebnifs folgende drei Gesetze : 1) Für jede fluorescirende Substanz giebt es nur bestimmte erregende Strahlen. 2) Die Farbe des Fluorescenzlichtes hängt von dem einfallenden Lichte ab und folgt dem Stokes'schen Gesetze (2). 3) Die brechbarsten Strahlen des durch Sonnenlicht erregten Fluorescenzlichtes entsprechen der Stelle des Absorptionsmaximums, wenn die Fluorescenz eine *einfache* ist. Verschiedene Körper (z. B. Palisanderholzextract, Orseille in Aether und alkoholische Lackmustinctur) zeigen nämlich eine *doppelte* oder *mehrfache Fluorescenz*, herrührend von verschiedenen Strahlengruppen des erregenden Lichts. Der Verfasser lehrt dieselbe durch prismatische Analyse (mit gekreuzten Prismen) auffinden und ist überzeugt, dafs auch Chlorophyll zu diesen Körpern gehört, wahrscheinlich aber aus einer Mischung verschiedener einfach fluorescirender Substanzen bestehe.

Ch. Horner (3) empfiehlt *Ricinusöl als Lösungsmittel für*

(1) Pogg. Ann. **153**, 420. — (2) Jahresber. f. 1852, 142. — (3) Phil. Mag. [4] **48**, 165; N. Arch. ph. nat. **51**, 287; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 282.

fluorescirende Substanzen, die diese Eigenschaft in anderen Lösungsmitteln nicht kundgeben. Rother Indigo (Persio) fluorescirt in diesem Medium prachtvoll orange; Cambalholz (Camwood) apfelgrün, Blauholz ähnlich aber mit anderem Spectrum, Curcuma smaragdgrün und wenigstens 3 mal so stark wie im alkoholischen Auszug.

J. Chautard (1) hat Seine bisherigen (2) Arbeiten über die *Chlorophyllspectrum* in systematischer Weise zusammengestellt und erweitert. Die Abhandlung ist von sehr lehrreichen und gelungen ausgeführten Abbildungen begleitet. — In dieser Publication finden sich auch die der Pariser Academie mitgetheilten (3) Beobachtungen über die *Einwirkung von Schwefelverbindungen auf das Chlorophyll.* Das Schwefelammonium und der Schwefelkohlenstoff verursachen nach längerer Einwirkung scheinbar eine Theilung des rothen Lichtbandes, in der That das Auftreten eines neuen Streifens in Roth.

Auf eine schon im vorigen Jahresbericht (4) erwähnte Arbeit von H. C. Sorby über *vergleichende Pflanzenfarbenkunde* muſs jetzt, wo die ausführliche Abhandlung (5) vorliegt, noch einmal zurückgekommen werden. Sorby beschäftigt sich darin vorzugsweise mit den in Schwefelkohlenstoff und anderen nicht flüchtigen Oelen löslichen Pflanzenfarbstoffen, die für das Leben der Pflanzen die wichtigsten zu sein scheinen und zu denen andere nur mehr zufällig hinzuzutreten pflegen. Je nach Vorkommen, Entstehung und Spectralerscheinung werden 7 Gruppen unterschieden. Die Darstellungs- und Behandlungsweise jedes Stoffs wird ausführlich angegeben. Die wichtigste und verbreitetste ist 1) die *Chlorophyllgruppe* aus 3 verschiedenen in Schwefelkohlenstoff löslichen, in Wasser unlöslichen Substanzen bestehend, mit Absorption an beiden Enden des Spectrums und deutlichen Absorptionsbändern im Roth, von deren stärkstem die rothe Fluorescenz herrührt; durch Säuren mehr oder weniger

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 5. — (2) Jahresber. f. 1872, 186; f. 1873, 155. — (3) Compt. rend. **76**, 414. — (4) Jahresber. f. 1873, 157. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 442.

leicht zersetzbar in neue Producte von ähnlichen aber deutlich unterschiedenen Spectren; durch directes Sonnenlicht bei Luftzutritt sehr rasch zersetzt werdend. Dieser Gruppe gehören folgende 3 Stoffe an: a) das *blaue Chlorophyll*, der verbreitetste aller Farbstoffe, von blaugrüner Farbe und 3 starken Absorptionsbändern im Roth, wovon das wenigst brechbare das stärkste. Die Absorption des blauen Endes besteht eigentlich in einem breiten schwarzen Band zwischen Blau und Violett; b) das *gelbe Chlorophyll*, nicht isolirt darstellbar, aber neben dem vorigen leicht nachweisbar; hat in Benzol gelöst ein Absorptionsband im Roth etwas weiter vom rothen Ende entfernt, als das Hauptband des vorigen Stoffs, ein zweites viel schwächeres in Orange und die völlige Absorption beginnt mit einem breiten Band schon früher im Blau als bei jenem. Alkohol als Lösungsmittel, der bei allen 3 Stoffen dieser Gruppe die Absorptionsbänder nach der brechbareren Seite hin verschiebt, verbreitert auch das erste Band des gelben Chlorophylls, so daſs es in Mischungen mit dem des blauen verschwimmt; c) *Chlorofucin*, in Süſswasseralgen vorkommend und fast rein darstellbar, von gelbgrüner Farbe. Im Absorptionsspectrum fehlt das Blau noch vollständiger als beim vorigen und es besitzt 2 Bänder, eines zwischen Roth und Orange, eines zwischen Orange und Gelb. Die Fluorescenzspectra dieser 3 Stoffe sind durch besseres Auseinandertreten der rothen Lichtmaxima noch deutlicher unterschieden als die Absorptionsspectra. — 2) Die *Xanthophyllgruppe* besteht aus sehr vielen Stoffen, wovon 6 besonders ausgezeichnet sind. Sie haben sämmtlich 2 ausgezeichnete Absorptionsbanden im Grün oder Blau, hinter denen das weitere Spectrum sehr schwach wird und welche durch Alkohol als Lösungsmittel weiter gegen Violett gerückt werden. Durch schwache Säuren oder Alkalien werden die Bänder nicht sogleich alterirt, Salzsäure entfärbt langsam die alkoholische Lösung. Licht zersetzt sie um so leichter, je näher gegen das rothe Ende ihre Absorptionsbänder liegen. Die Stoffe unter a bis e sind so geordnet, daſs in jeder folgenden die beiden Absorptionsbänder weiter gegen das violette Ende gerückt erscheinen.

Beim ersten Stoff liegen sie im Grün, beim fünften im grünen Ende des Blau. a) *Phycoxanthin*; die Schwefelkohlenstofflösung ist schön carminroth, die Alkohollösung gelb. 2) *Pezizaxanthin*, orangegelb, aus Peziza aurantia gewonnen. c) *Orange-Xanthophyll*, ein sehr verbreiteter Stoff; die Schwefelkohlenstofflösung ist von schwach röthlich-oranger Farbe. d) *Eigentliches Xanthophyll*, schwach orangegelb. e) *Gelbes Xanthophyll*, namentlich aus gelben Blüthen gewonnen; die Schwefelkohlenstofflösung ist citronengelb. f) *Fucoxanthin*, der hauptsächlichste Farbstoff der olivenfarbigen Algen; Schwefelkohlenstofflösung bernsteinfarbig, das Spectrum liegt zwischen denen von c) und d); Alkohol erhöht die Brechbarkeit der Banden viel weniger, auch ist der Stoff weniger leicht durch Licht zersetzbar. — 3) *Lichnoxanthingruppe*, Spectra ohne Bänder, nur mit mehr oder weniger weit sich erstreckender Absorption des blauen Endes; gegen Licht und Säuren viel beständiger als die beiden ersten Gruppen: a) *Orange-Lichnoxanthin*; die Absorption erstreckt sich über Blau und Grün und schattirt sich ab bis zum Gelb. b) *Eigentliches Lichnoxanthin*, orangegelb; die Absorption endigt plötzlich mitten im Grün. c) *Gelbes Lichnoxanthin*; die Absorption reicht etwas weniger weit ins Grün. — 4) *Phycocyangruppe*, in Wasser löslich: a) *Eigentliches Phycocyan* mit deutlichem Absorptionsband im Orange und einem schmalen im Roth, das der Lösung eine sehr intensive rothe Fluorescenz ertheilt. b) *Carminrothes Phycocyan*; das Hauptabsorptionsband liegt zwischen Gelb und Grün; ein zweites Fluorescenz erregendes breites Band in Orange. — 5) *Phycoerythringruppe*, in Wasser löslich und nicht fluorescirend: a) *carminrothes Phycoerythrin* hat ein Absorptionsband im gelben Ende des Grün und b) *rothes Phycoerythrin* ein solches im blauen Ende des Grün. — 6) *Erythrophyllgruppe*, in Wasser löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; scheinen keine wesentlichen Bestandtheile der Blätter, sondern gelegentliche Producte zu sein. Ihre Zahl ist beträchtlich, die Bedingungen ihres Bestehens noch wenig gekannt; wenig lichtempfindlich. — 7) *Chrysotanningruppe*, blaſsgelbe wässerige Lösungen,

langsam durch Licht veränderlich; ihre Oxydationsproducte geben das herbstliche Gelb der Blätter.

Pringsheim (1) unterscheidet aufser dem grünen *Chlorophyll* als nächstverwandte Modificationen 3 gelbe Farbstoffe oder Farbstoffgruppen, die die spectralanalytischen Charaktere des Chlorophylls in vollständigerer oder unvollständigerer Ausprägung besitzen. Sie haben das Gemeinsame, dafs die dem Chlorophyll eigenthümlichen Absorptionen in der ersten Hälfte des Spectrums bei ihnen, ohne ganz zu fehlen, geschwächt sind. Ihre Identität ist nicht wahrscheinlich, auch eine Zurückführung auf Producte, die aus dem Chlorophyll gewonnen werden können, bis jetzt nicht möglich. Diese 3 Farbstoffe sind : 1) das *Etiolin*, d. h. der gelbe Farbstoff im Dunkeln wachsender Pflanzen; 2) das *Anthoxanthin*, der Farbstoff der gelben Blüthen und 3) das *Xanthophyll*, der Farbstoff der herbstlich gelben Blätter. Unter Anthoxanthin werden zunächst nur diejenigen gelben Blüthenfarbstoffe verstanden, die mit Chlorophyll dieselben Lösungsmittel gemein haben. Das gewöhnliche Blattgrün enthält nach Pringsheim stets aufser dem durch das frühe Auftreten des Absorptionsbandes im Roth charakterisirten Chlorophyll noch gelbe Farbstoffe, die ihm nicht zu entziehen sind, wahrscheinlich Etiolin und Xanthophyll. — Der Charakteristik der grünen und gelben Farbstoffe nach Frémy (2), Filhol (3), Kraus (4) und Sorby (5) kann der Verfasser nicht beitreten.

H. Morton (6) hat die *Fluorescenz- und Absorptionsspectren des Chrysens* (7) im festen und gelösten Zustand untersucht und denjenigen des Anthracens sehr ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch gefunden. Das feste Chrysen zeigt 4, das gelöste 5 Lichtmaxima im Fluorescenzspectrum, deren Lage vom Lösungsmittel (Chloroform, Benzol, Terpentinöl, Aether) beeinflufst wird. Absorptionsbänder konnten 2 bis 3 bemerkt werden. In-

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 628. — (2) Jahresber. f. 1860, 533. — (3) Jahresber. f. 1868, 789. — (4) Jahresber. f. 1873, 154. — (5) Siehe oben; auch Jahresber. f. 1873, 157. — (6) Am. Chemist 5, 115. — (7) Jahresber. f. 1870, 572.

solation verschiebt die Maxima des festen Chrysens nach der Seite stärkerer Brechung und bringt ein fünftes Maximum zum Vorschein.

K. Vierordt (1) lehrt den Verlauf der *Absorption von Farbstofflösungen* graphisch darstellen, indem Er die Wellenlängen als Abscissen, die Absorptionscoëfficienten (2) als Ordinaten aufträgt.

A. Kundt (3) hat folgende *Beziehungen zwischen der Absorption und Dispersion von Mischungen* zunächst theoretisch geschlossen und dann durch Versuche bestätigt gefunden. Wenn ein gewöhnliches durchsichtiges Medium, dessen Brechungsverhältnifs n von der Wellenlänge λ nach der Formel :

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

abhängig ist, mit einem stark absorbirenden Körper gemischt wird, so sind die Absorptionsstreifen der Mischung im Allgemeinen um so mehr nach dem rothen Ende des Spectrums gerückt, je gröfser b ist. — Durch diesen Satz wird endlich Licht über die unklaren bisherigen Befunde bezüglich des Einflusses der Lösungsmittel (z. B. beim Chlorophyllspectrum) verbreitet. — Beim Mischen zweier absorbirenden Substanzen lassen sich ebenfalls Regeln erkennen, die theilweise schon Melde (4) gefunden hat. — In dichroïtischen Substanzen liegen die Absorptionsstreifen in demjenigen Strahlenbündel, für welches die Substanz die gröfste Dispersion hat, dem rothen Ende des Spectrums näher als in dem anderen Bündel.

H. E. Roscoe und A. Schuster (5) haben die *Absorptionsspectren von Kalium- und Natriumdampf* bei niedriger Temperatur beobachtet, indem Sie das Metall in ein wasserstoffgefülltes Rohr einschlossen und leicht erhitzten. Der grüne Dampf des Kaliums gab bei Anwendung von Kalklicht ein dem

(1) Pogg. Ann. **151**, 119. — (2) Jahresber. f. 1871, 189. — (3) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 615. — (4) Jahresber. f. 1865, 85. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 362; Chem. News **29**, 268.

Joddampf ähnliches Absorptionsspectrum. Erst erschien eine Bändergruppe (α) im Roth, dann 2 Gruppen (β) und (γ) zu beiden Seiten der Natriumlinie D, wovon γ etwas dunkler als β und sämmtlich nach dem rothen Ende hin schattirt. — In einem eisernen, an beiden Enden durch Spiegelglasplatten geschlossenen Rohr giebt bis zu Rothgluth erhitzter Kaliumdampf in einem Wasserstoffstrom ein breites Absorptionsband im Grüngelb an der Stelle von γ, während das ganze Roth absorbirt ist. — Natriumdampf giebt bei niederer Temperatur zuerst eine Bänderreihe (γ) im Blau, bald darauf erschienen Bänder (α) in Roth und Gelb bis zur D-Linie; darauf erbreiterten sich die D-Linien und verdeckten eine Reihe feiner Streifen (β) im Orange. Alle sind nach Roth hin abgetönt. In der Rothglühhitze wurden der ganze rothe, der grüne und theilweise der blaue Abschnitt des Spectrums absorbirt. Die D-Linien sind beträchtlich erbreitert und in dem verbleibenden Stückchen Grün befindet sich ein Absorptionsband, das der doppelten Natriumlinie entspricht, die an Stärke der D-Linie folgt. — Angabe der Wellenlängen der Hauptstreifen ist beigefügt.

Dieselbe Methode der Erhitzung im Wasserstoffstrom lieferte J. N. Lockyer (1) folgende *Dampfabsorptionserscheinungen.* H, N, Bi, Hg zeigten keine Absorption. Bei K zeigten sich einzeln oder gleichzeitig Absorption a) der Linie nächst D, b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) gleichzeitige continuirliche im Roth und Blau, d) continuirliche von der genannten Linie an, entweder nach der einen oder nach der anderen Seite (eine eigenthümliche neue, von Lockyer näher beschriebene Erscheinung (2)); e) das neue von Roscoe und Schuster beobachtete Spectrum. — An Na beobachtete Lockyer einzeln oder gleichzeitig Absorption a) der D-Linie, b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) continuirliche von D aus nach der einen oder anderen Seite; d) das neue Spectrum. Bei Zn und

(1) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 374; Compt. rend. **78**, 1790. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 378.

Cd continuirliche Absorption im Blau; bei Sb ein neues cannelirtes Spectrum mit Absorption im Blau; bei P desgleichen, jedoch unsicher; bei S ein (schon von Salet (1) beobachtetes) cannelirtes Spectrum; ebenso bei As, wo die Beobachtung noch bestätigt werden mufs; bei J ein im Grün cannelirtes Spectrum, mit einem starken Absorptionsband im Violett, an einer Stelle, wo bei gewöhnlicher Temperatur keine Absorption zu bemerken ist.

Lockyer (2) bringt diese Erscheinungen wieder in Zusammenhang mit dem von Ihm aufgestellten Gesetze (3) der *Abhängigkeit der Spectralerscheinung von dem Grade der Dissociation, der Molekularstructur.* Beim Fortschreiten von der einfachsten Constitution des Moleküls bis zu seiner gröfsten Complexität, wie sie in festen Körpern stattfindet, unterscheidet Er folgende 5 Stadien des Spectrums: 1) Linienspectrum; 2) cannelirtes Bänderspectrum; 3) continuirliche Absorption des stärker brechbaren Endes, während der übrig bleibende Theil cannelirte Bänder enthalten kann; 4) continuirliche Absorption des rothen Endes; 5) continuirliche Absorption des ganzen Spectrums.

W. Stein (4) stellt in tabellarischer Uebersicht die *Mischfarben* zusammen, die beim Durchgang des Lichtes durch je 2 verschieden gefärbte Gläser oder durch verschieden absorbirende Flüssigkeiten entstehen, und begleitet diese Beobachtungen mit höchst wunderlichen Erklärungsversuchen.

L. Boltzmann (5) hat aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet, dafs die *Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene von der Wellenlänge λ* durch eine Formel von der Gestalt:

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

dargestellt werden müsse, und diefs auch durch Berechnung der Stefan'schen Beobachtungen (6) bestätigt gefunden.

(1) Jahresber. f. 1871, 165; f. 1872, 141. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 22, 372, 374. — (3) Jahresber. f. 1873, 152. — (4) J. pr. Chem. [3] 9, 383; 10, 368. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 128. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 50, 88.

J. A. Le Bel (1) bringt das *Drehungsvermögen für die Polarisationsebene in gesetzmäfsige Abhängigkeit von der chemischen Constitution.* Folgende 2 Hauptsätze werden aufgestellt und ihr Eintreffen bei zahlreichen Körpern gezeigt : 1) Ist MA_4 eine Verbindung eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals M mit 4 einatomigen Atomen A und werden 3 von diesen durch einfache oder zusammengesetzte einatomige Radicale ersetzt, die von einander und von M verschieden sind, so wird das Molekül des gebildeten Körpers von unsymmetrischer Anordnung und besitzt Drehungsvermögen. Hiervon giebt es zwei Ausnahmen : a) wenn das Grundmolekül eine Symmetrieebene besitzt, welcher die 4 Atome A selbst angehören, weil dann durch deren Substitution die Symmetrie nicht gestört wird; b) wenn das für das dritte Atom A eintretende Radical dieselben Atome enthält, wie der übrige Complex, weil dann die beiden Gruppen gleiche Einwirkung auf das Licht haben und sich in ihrer Wirkung entweder compensiren oder verstärken können. 2) Werden nur für 2 Atome andere substituirt, so kann je nach der Constitution des Typus MA_4 Symmetrie oder Asymmetrie stattfinden. Hatte dieser ursprünglich eine Symmetrieebene, die durch die beiden substituirten Atome ging, so bleibt dieselbe erhalten und der neue Körper ist nicht activ. War eine Symmetrieebene ursprünglich nicht vorhanden, so wird der neue Körper activ. Zum Schlufs zeigt der Verf., dafs bei den zusammengesetzteren Molekülen der aromatischen Reihe durch Substitution von 2 oder 3 Atomen jedenfalls Asymmetrie entsteht, dafs aber im Allgemeinen gleichviel Moleküle des rechtsdrehenden und des linksdrehenden Derivats entstehen, weil meist für die Bildung beider gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden ist. In der Wirkung auf das Licht müssen sich dann die Drehungen aufheben. Die Trennung solcher scheinbar inactiver Producte in die beiden isomeren rechts- und linksdrehenden Bestandtheile ist eine wichtige Aufgabe für die Chemie.

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 337.

E. Mulder (1) will dem *Gesetze der multiplen Drehungen* (2) den Charakter als Naturgesetz in demselben Sinne gewahrt wissen, in welchem das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz eines ist. Beide seien ideale Gesetze, denen sich die betreffenden Körper in ihrem Verhalten um so mehr nähern, unter je einfacheren molekularen Verhältnissen sie sich befinden, ohne daſs sie jemals in aller Strenge erfüllt würden.

J. de Montgolfier (3) hat das *Drehungsvermögen von Campherlösungen* bestimmt. Bedeutet e das relative Gewicht des Lösungsmittels (das der Lösung = 1 gesetzt), so fand Er das Drehungsvermögen für die Natriumlinie D bei Benzin als Lösungsmittel $[\alpha]_D = 52{\cdot}1^0 - 12{\cdot}6\,e$, bei 92 gradigem Alkohol als Lösungsmittel $[\alpha]_D = 51^0 - 11{\cdot}75\,e$. Aus Biot's (4) Versuchen bestimmt sich diese Gröſse zu ungefähr 63°; Seine Angabe bezieht sich aber auf die sensibele Farbe des Soleil'schen Saccharimeters. Rosmarincampher gab $[\alpha]_D = 13{\cdot}09 - 2{\cdot}86\,e$, Borneol in absolutem Alkohol: $[\alpha]_D = 28{\cdot}8^0 - 7{\cdot}4\,e$. — Der Autor führt auf den verkannten Unterschied der Drehungsvermögen für die D-Linie, wie es mit den neueren Apparaten von Wild, Cornu, Jellett, Laurent bestimmt wird, und für die sensibele Farbe des früher fast ausschieſslich angewandten Soleil'schen Instrumentes die manchmal sehr abweichenden Angaben mancher Beobachter, wie z. B. Hesse's (5) zurück und hat das Verhältniſs der Ablenkungen für die sensibele Farbe und die D-Linie für mehrere Zucker- und alkoholische Campherlösungen, sowie für Terpentinöl bestimmt. Dieſs Verhältniſs, das bei Quarz = 1·1048 ist, wächst bei Zuckerlösungen mit *abnehmender* Concentration von 1·12 bis 1·15 und bei Campher in Alkohol mit *zunehmender* Concentration von 1·18 auf 1·23. Bei Terpentinöl ist es = 1·2434. Der Vergleich zwischen Pasteur's (6) und Hesse's (5)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1829. — (2) Jahresber. f. 1867, 101 f. 1872, 154; besonders aber nachzulesen die Discussion Jahresber. f. 1873, 173. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 487. — (4) Jahresber. f. 1852, 167. — (5) Jahresber. f. 1873, 791 u. 792. — (6) Jahresber. f. 1858, 472.

Werthen giebt diefs Verhältnifs für Chinidin = 1·2548, für Cinchonidin = 1·2586.

Auch J. Riban (1) ermahnt zu deutlicherer Unterscheidung und Bezeichnung der für die Natriumlinie bestimmten Werthe des Drehungsvermögens und der für die sensibele Farbe bestimmten; letzterem möge man die Biot'sche Bezeichnung $[\alpha]$ oder $[\alpha]_j$ lassen, ersterem den Index D geben.

L. Vignon (2) hat gefunden, dafs eine wässerige Lösung von *Mannit und Borax die Polarisationsebene des Lichtes dreht.* In Lösungen die stets gleichviel Mannit und Wasser enthalten und deren Boraxgehalt (β in der Gewichtseinheit der Lösung) variirt, wird das Drehungsvermögen $[\alpha]$ durch die Formel dargestellt :

$$[\alpha] = A + \frac{B\beta}{\beta + C}.$$

In einer Reihe von Lösungen, die auf 1 Theil Borax 6·335136 Wasser enthielten, wurden zwischen den Grenzen β = 0·01396 und β = 0·096 948 4, während $[\alpha]$ zwischen $2^1/_2{}^0$ und $16^1/_2{}^0$ variirte, gefunden :

A = 0·82550 B = — 39·97682 C = — 0·344687.

Wenn auch die Anwendung der Formel auf β = 0 nicht zulässig ist, so läfst sich doch schliefsen, dafs das Rotationsvermögen der reinen Mannitlösung jedenfalls nicht = 0, sondern nur sehr klein und positiv ist.

L. Laurent (3), Soleil's Nachfolger, beschreibt die Construction eines neuen *Saccharimeters* mit monochromatischem Licht.

Prazmowski (4) macht Mittheilung über die Construction eines *für die chemisch wirksamen Strahlen achromatischen Objectivs* zum Photographiren der Sonne.

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 492. — (2) Compt. rend. **78**, 148. — (3) Compt. rend. **78**, 349; Bull. soc. chim. [2] **21**, 243. — (4) Compt. rend. **79**, 107.

B. Delachanal und A. Mermet (1) beschreiben eine sehr *lichtstarke Lampe* mit Schwefelkohlenstoff und Stickstoffoxyd zur Verwendung in der Photographie.

H. E. Roscoe (2) beschreibt eine selbstregistrirende Methode zur Intensitätsmessung der *chemischen Wirkung des totalen Tageslichtes.*

E. Marchand (3) vertheidigt sich gegen E. Becquerel's Kritik (4) Seiner früheren Arbeit (5), und sagt, daſs Er die chemische Intensität des Sonnenlichtes nur insofern zu bestimmen gemeint habe, als sie auf Seine Reagensflüssigkeit wirksam sei.

T. L. Phipson (6) erinnert gegenüber den neueren Bestrebungen, die chemische Intensität des Sonnenlichtes zu messen, an eine früher von Ihm beschriebene (7) Methode, die sich auf das Verhalten der Lösung des *molybdäns. Ammoniaks* gegen das Sonnenlicht begründet.

J. Wiesner (8) hat die früher mehrfach ventilirte Frage (9) wieder aufgenommen, *welche Strahlen des Spectrums vorzugsweise das Chlorophyll zersetzen.* Er lieſs auf gleiche und gleich angeordnete Mengen von Chlorophylllösung Strahlen einwirken, die durch gleichdicke Schichten entweder 1) einer weiſsen getrübten Flüssigkeit (Wasser mit suspendirtem oxals. Kalk), oder 2) einer gelben Lösung von doppelt-chroms. Kali, oder 3) einer grünen ätherischen Chlorophylllösung, oder 4) einer rothen Aesculorceïnlösung, oder 5) einer blauen Lösung von schwefels. Kupferoxydammoniak gegangen waren, wobei besondere Sorgfalt darauf verwandt wurde, diese 5 Lösungen gleich durchsichtig zu machen (10). Es fand sich, daſs die Einwirkung nach dem

(1) Compt. rend. **79**, 1078. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 158; Phil. Mag. [4] **48**, 220; Instit. 1874, 390. — (3) Ann. chim. phys. [5] **2**, 160. — (4) Jahresber. f. 1873, 168. — (5) Jahresber. f. 1873, 162. — (6) Chem. News **30**, 33. — (7) Jahresber. f. 1863, 101. — (8) Pogg. Ann. **152**, 496; **153**, 622. — (9) Jahresber. 1871, 186; f. 1873, 167. — (10) Die Abwesenheit eines sicheren physikalischen Mittels, um Intensitäten verschiedenfarbiger Strahlen zu vergleichen, macht die Resultate solcher Versuche immer beträchtlich unsicher.

Durchgang durch das erste Medium am stärksten war und für jedes folgende abnahm, so dafs die Strahlen des Gelb von *C* bis *E* als die wirksamsten anzusehen sind, wie auch Pfeffer (1) gefunden hat. Das *Xanthophyll* jedoch, welches, wenn man einen alkoholischen Chlorophyllauszug mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff schüttelt, allein im Alkohol zurückbleibt, wird von den durch das schwefels. Kupferoxydammoniak gegangenen Strahlen am schnellsten zersetzt. Wiesner vertritt gegenüber Gerland (2) die Ansicht, dafs man es in der Zerstörung des aufgelösten Chlorophylls von Anfang bis zu Ende mit einem Oxydationsprocefs zu thun habe und begründet dieselbe näher in einer im Uebrigen mehr vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus wichtigen Abhandlung über die Beziehungen des Chlorophylls zum Licht (3).

A. Cossa (4) hat nachgewiesen, dafs eine weingeistige *Chlorophylllösung durch* halbstündige *Beleuchtung mit Magnesiumlicht* unter Ausschlufs von Wärmewirkung *entfärbt* wird. Wurden 2 Proben derselben Chlorophylllösung neben empfindlichem photographischem Papier der halbstündigen Beleuchtung durch Magnesiumlicht, welches einmal eine saure chroms. Kalilösung, das anderemal schwefels. Kupferoxydammoniaklösung zu durchstrahlen hatte, ausgesetzt, so war bei der ersten Anordnung das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier kaum angegriffen, bei der zweiten das Chlorophyll unzersetzt, das Papier aber geschwärzt.

E. Becquerel (5) hat H. Vogel's Versuche (6) über die Vermehrung der *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze* durch Zusatz optisch-absorbirender Substanzen wiederholt und dessen Resultate und Schlüsse bestätigt. Als Er dann Chlorophylllösung mit dem Collodium der Jod- oder Bromsilberschicht vermischte, erhielt Er in dem rothen und gelben Theil des Spectrums mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwi-

(1) Jahresber. f. 1873, 168. — (2) Jahresber. f. 1871, 188. — (3) Wien. Acad. Ber. 69, (1. Abth.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 358. — (5) Compt. rend. 79, 185. — (6) Jahresber. f. 1873, 165.

schen B und C liegende stärkste ziemlich genau dem Hauptabsorptionsband des Chlorophylls, die weiteren zwischen C und E den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz entsprachen.

Herm. Vogel (1) macht Mittheilung über die sehr beträchtlichen *Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums* auf Bromsilberplatten. Bei ganz heiterem Himmel ist an verschiedenen Tagen und Stunden die Wirkung im Spectrum bald nach der rothen, bald nach der violetten Seite hin mehr ausgedehnt. Ein Zusammenhang mit Sonnenhöhe und Barometerstand ist nicht zu erkennen. Der Feuchtigkeitsgrad scheint etwas Einfluſs zu haben, indem meistens bei zunehmendem Dunstdruck die Spectralwirkung sich nach dem rothen Ende hin ausdehnt, nach dem violetten verkürzt. — Derselbe (2) hat auch Seine Versuche über die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze* fortgesetzt und die Resultate insgesammt in einer Abhandlung (3) vereinigt und mit sehr instructiven Darstellungen der jeweiligen Intensitätscurven begleitet. — Die Resultate stellt Er in folgenden Sätzen zusammen: 1) Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind nicht bloſs für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums empfindlich, für letztere jedoch in erheblich geringerem Grade. 2) Die Empfindlichkeit der Silberhaloïdsalze für verschiedene Spectralfarben hängt nicht allein ab von ihrer optischen Absorptionsfähigkeit für die betreffenden Strahlen, sondern auch von der optischen Absorptionsfähigkeit beigemischter Körper. 3) Farbige Körper, die den photographischen Reductionsproceſs befördern und gewisse Spectralfarben absorbiren, steigern, in geeigneter Weise angewandt, die Empfindlichkeit des Silbersalzes für die absorbirten Strahlen in erheblichem Grade. Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 88. — (2) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 545, 976; N. Arch. ph. nat. 51, 186. — (3) Pogg. Ann. 153, 218.

grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen. 4) Mischungen verschiedener Farbstoffe wirken wie ihre Einzelbestandtheile zusammengenommen. 5) Auch gewisse farblose Körper (z. B. salpeters. Silber, Morphin), welche den photographischen Reductionsprocefs befördern, modificiren die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze in sehr merklicher Weise. 6) Die photographische Wirkung absorbirender Stoffe steht in einer gewissen Beziehung zur anomalen Dispersion, indem gleichzeitig mit der Erhöhung oder Verminderung des Brechungsindex die Empfindlichkeit steigt oder sinkt. Völlig indifferente Körper, die den Brechungsindex beeinflussen, z. B. Collodium, verrücken daher mit dem Absorptionsstreifen auch den Ort der stärksten photographischen Wirkung. 7) Das von Farbenpigmenten reflectirte Licht zeigt eine von den Spectralfarben erheblich verschiedene Wirkung, die nicht allein veranlafst ist durch die optische Zusammensetzung der Pigmentfarben, sondern auch durch ihre bedeutend geringere Helligkeit.

E. Schultz-Sellack (1) hat gegen H. Vogel's Schlüsse (2) einige Einwendungen, von denen Dieser (3) nachweist, dafs sie zumeist auf Mifsverständnissen beruhen.

M. Carey Lea (4) hat ausgedehnte Versuche angestellt zur Prüfung des Vogel'schen Gesetzes (5) über den *Einflufs der Farbe auf die Reducirbarkeit durch Licht.* Um mehrere mit verschieden färbenden Substanzen imprägnirte Papierstreifen gleichzeitig und unter gleichen Umständen exponiren zu können, wandte Er nicht das directe Spectrum an, sondern stellte durch eine Reihe aneinander gekitteter farbiger Glasstreifen, durch die Er das Tageslicht gehen liefs, eine Art von künstlichem Spectrum her, dessen Farben „denen des natürlichen Spectrums möglichst entsprachen." Vermuthlich ist diese Anordnung der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 886. — (2) Jahresber. f. 1873, 165. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 550. — (4) Sill. Am. J. [3] 7, 200; Instit. 1874, 206. — (5) Jahresber. f. 1873, 165.

Versuche die Ursache, dafs folgende lichtempfindliche Salze: 1) oxals. Eisenammoniak, 2) saures chroms. Kali, 3) Ferrocyankalium, 4) salpeters. Uranoxyd, 5) Chlorsilber, 6) Jodsilber, 7) Bromsilber sehr unregelmäfsige Veränderungen in der Lichtempfindlichkeit gegen die Strahlen jenes künstlichen Spectrums zeigten, wenn sie mit färbenden Substanzen, wie Aurin, Anilinblau, Anilingrün, Safranauszug, Corallin, Anilinroth, Mauveïn u. a. m. imprägnirt wurden. Selbst die Versuche mit Bromsilber liefsen nur ein entfernt ähnliches Verhalten erkennen, wie es Vogel gefunden hat.

Vidan (1) hat beobachtet, dafs neutrale *Jodkaliumlösung durch* starkes directes *Sonnenlicht zersetzt* wird. Die reine Lösung wird durch Jodausscheidung gelb; mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister getränktes Papier wird bei hermetischem Verschlufs in Glasgefäfsen binnen einer Stunde durch das Sonnenlicht dunkel-violettblau. Die Ozonnachweisung mit Jodstärkepapier beruht demnach auf sehr unsicheren Füfsen, was auch schon Cloëz (2) wahrscheinlich gemacht habe (3).

J. Gibbons (4) hat die *Wirkung des Lichts auf gewisse Vanadinverbindungen* untersucht. Saures vanadins. Kali wird in Berührung mit organischer Substanz durch Lichteinwirkung zuerst grün und zuletzt blau. In Abwesenheit organischer Substanz ist es unempfindlich. Das neutrale vanadins. Natron in farbloser Schicht auf Glas aufgetragen und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird etwas gebräunt, gewinnt aber an einem luftigen Ort im Dunkeln nach einigen Stunden wieder das frühere Ansehen. Papier damit bestrichen wird gedunkelt bis zur Schieferfarbe. Wird dasselbe dann in Silbernitratlösung getaucht, so wird es augenblicklich dunkelbraun bis schwarz, je nach der Dauer der Exposition. Dieses Salz kann also zur Photographie benutzt werden, wofür noch genauere Vorschriften

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 383, 398. — (2) Jahresber. f. 1856, 267. — (3) Desgleichen Campani, ebendaselbst. — (4) Chem. News 30, 267.

gegeben werden. — Gelatine mit Natriumvanadat imprägnirt dem Licht ausgesetzt und in Silbernitratlösung getaucht wird unlöslich in heifsem Wasser. — Vanadins. Silberoxyd giebt fast unsichtbare photographische Bilder, die mit den gewöhnlichen Eisensalzen entwickelt werden können.

Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

G. Sire (1) beschreibt ein neues Verfahren zur *Demonstration des archimedischen Princips.*

Um in Vorlesungen zu zeigen, *dafs das Wasser bei + 4° am dichtesten ist,* adjustirt A. W. Hofmann (2) das Gewicht eines mit gefärbter Flüssigkeit gefüllten birnförmigen Glasgefäfses so, dafs die Kugel in destillirtes Wasser von 4° zwar völlig eintaucht, aber gerade noch schwimmt. Ueberträgt man den Schwimmer in einen mit eiskaltem Wasser gefüllten Cylinder, so sinkt er alsbald zu Boden und dieselbe Senkung erfolgt, wenn man ihn in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eintaucht.

A. Heintz (3) beschreibt einen den *künstlichen Zellen* von Hofmeister und Sachs *nachgebildeten Apparat* zur Demonstration, dafs eine specifisch schwerere Salzlösung durch eine senkrechte Membran mit specifisch leichterem reinem Wasser in dialytische Berührung gebracht bei beiderseitig gleichem Niveau dennoch steigen kann.

(1) Ann. chim. phys. [5] 2, 258; Compt. rend. 78, 897. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 532. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 897.

Zur *Demonstration unverbrannten Gases* im Innern einer Flamme saugt E. Hart (1) vermittelst einer geeigneten Vorrichtung dasselbe (unter Anwendung eines Argandbrenners) durch ein Glasrohr auf und bläst es dann durch ein Licht. Bei Anwendung einer Oelflamme soll das Aufsaugen mittelst der Lunge nichts Unangenehmes haben.

H. Landolt (2) hat auf der Breslauer Naturforscherversammlung einige Vorlesungsversuche angestellt, welche in die Reihe *der sogenannten umgekehrten Flammen* gehören. Es wurden in einer mit Leuchtgas gefüllten Glocke Substanzen verbrannt, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie die Chlorate des Natriums, Baryums, Strontiums, Salpetersäure, Jodsäure. Diese Substanzen wurden in erwärmtem Zustande mittelst eines am Drahte befindlichen Pfännchens eingeführt und entzündeten sich sofort in der Leuchtgasatmosphäre.

Zur Demonstration *der oxydirenden Wirkung der Luft* benutzt A. W. Hofmann (3) eine entfärbte Lösung von Naphtalinroth. Wird eine mäſsig concentrirte Lösung des letzteren in Alkohol mit Zinkstaub einige Minuten lang im Sieden erhalten, so bildet sich eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Schlieſst man, sobald die Luft durch den Alkoholdampf entfernt ist, die Mündung des Ballons mit einem Kork, so sinkt der Ueberschuſs von Zink rasch zu Boden und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Benetzt man nun nach dem Erkalten die Innenwand des Ballons durch gelindes Umschwenken mit der farblosen Lösung der Leukoverbindung und entfernt alsdann den Kork, so bedingt die in den luftleeren Raum einstürmende Atmosphäre augenblicklich auf der Innenfläche des Gefäſses die Bildung von Naphtalinroth, und der ganze Ballon erscheint alsbald intensiv carmoisinroth gefärbt. Der Versuch läſst sich natürlich mit derselben Flüssigkeit beliebig oft wiederholen.

(1) Am. Chemist 5, 214. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526, (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 580.

Um die *oxydirende Wirkung der Kohle* zu zeigen führt A. W. Hofmann (1) dadurch *Leukanilin* in *Rosanilin* über. Frisch bereitetes Leukanilin löst sich in Alkohol zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, dafs ihre Alkohollösung kaum merklich geröthet erscheint. Erhält man eine mit einer kleinen Menge fein zertheilter Thierkohle versetzte Lösung einige Augenblicke im Sieden, so zeigt sich nach dem Filtriren eine tief carmoisinrothe Farbe.

Zur Demonstration *der Bildung von Natriumdicarbonat aus Kochsalz und Ammoniumdicarbonat* bringt A. Vogel (2) ein Stückchen Ammoniumdicarbonat in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung. Anfangs entsteht keine Reaction, aber alsbald in demselben Mafse, als sich das Ammoniaksalz auflöst, bedeckt sich der Boden des Becherglases mit einem feinen weifsen Pulver, das durch Erwärmen oder durch Wasserzusatz vollständig wieder verschwindet. Um das Wiederauflösen des Niederschlages zu zeigen mufs man chemisch reines Kochsalz anwenden. Auch beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Kochsalz und Ammoniumdicarbonat findet Umsetzung statt.

Zur *Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff* (P_2H_4) zu Vorlesungszwecken leitet A. W. Hofmann (3) aus frisch bereitetem Phosphorcalcium (30 bis 50 g) dargestelltes Phosphorwasserstoffgas durch ein U-Rohr mit starken Glaswänden von 3 bis 4 mm Durchmesser, dessen umgebogene Schenkel mit Glashähnen versehen sind. Dasselbe ist mit einer Kältemischung von — 16 bis — 20° umgeben. Das Phosphorcalcium trägt man durch eine schief durch den Kork tretende weite Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, in die Entwicklungsflasche ein. Verdrängt man das entweichende selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch einen Kohlensäurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 530. — (2) N. Rep. Pharm. 23, 3. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 531.

glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, dafs sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden läfst. Verdrängt man dann die Kohlensäure wieder durch Wasserstoffgas, so erscheint nach wenigen Augenblicken wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

Zur Demonstration *der grünen Farbe des Kaliumdampfes* verdampft H. Kaemmerer (1) Kalium in einem weiten, horizontal gehaltenen, etwa 0·3 m langen Rohre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom. Das weite Rohr füllt sich rasch mit den prachtvoll grünen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichten, während der durch eine enge Oeffnung austretende selbstentzündliche Wasserstoff mit prächtig violettem Lichte und Erzeugung dichter Kalinebel verbrennt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Wasserstoff in dem Rohre allmählich durch einströmende Luft verdrängt und dadurch der die Röhrenwandung bekleidende Kaliumspiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd verwandelt. Die der Einströmungsstelle der Luft zunächst gelegenen Partieen entfärben sich zuerst wieder durch Bildung von Kaliumoxyd und allmählich geht die ganze Masse in diese Substanz über.

Nach der *Verbrennung des Kaliums auf Wasser* schwimmt das gebildete Kaliumhydrat noch einige Augenblicke als glühende Kugel auf dem Wasser, um schliefslich mit explosivem Aufzischen in demselben zu verschwinden. Um *die Ursache der kleinen Explosion zu demonstriren* bedient sich A. W. Hofmann (2) eines Versuches, der früher zuerst von Boutigny, obwohl für einen ganz anderen Zweck angestellt worden ist. Ein Ellipsoïd aus reinem Silber von 150 bis 160 g Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche zur Handhabung ein starker Kupferdraht geschlungen ist. Nun wird das Silber ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 170. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 530.

weder über einem kräftigen Luftbrenner oder mit Hülfe eines Gebläses zur stärksten Rothgluth gebracht und alsdann rasch in ein grofses Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und hält sich 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Alsdann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, bei welcher das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

Zur *Demonstration der Wasserstoffaufnahme durch Palladium* bringt L. Smith (1) ein sehr dünnes, 1·5 cm breites und 8 cm langes Palladiumblech in den oberen Theil eines Brenners. Das Blech wird glühend ohne die Form zu ändern. Dann bringt Er das Blech in den mittleren Theil der Flamme, so dafs das Blech mit dem unverbrannten Gase in Berührung kommt. Das Blech nimmt dann auf der unteren Seite Wasserstoff auf, auf der oberen nicht und krümmt sich daher sehr bedeutend. In den oberen Theil der Flamme gebracht nimmt es sofort seine frühere Form wieder an.

Allgemeines.

H. Topsöe (2) hat Seine (3) *krystallographisch-chemischen Untersuchungen* fortgesetzt. Es wurden untersucht: *Goldchlorid-Chlorammonium*; 1) 4 ($AuCl_3$, NH_4Cl) + $5 H_2O$. Monoklinisch; a : b : c = 1·2190 : 1 : 1·2492, ac = 77°27′. Beobachtete Formen: (100) . (110) . (010). (001) ($\bar{1}$01) (111) ($\bar{1}$11). Aus einer gesättigten Lösung von gleichen Molekülen Goldchlorid und Chlorammonium, welche stark mit Salzsäure versetzt ist, erhält man statt der gewöhnlichen grofsen leicht verwitternden tafelförmigen Krystalle kleine luftbeständige undeutliche Täfelchen, deren

(1) Am. Chemist 5, 218. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 261. — (3) Jahresber. f. 1873, 162.

Randkanten selten deutlich begrenzt sind. Das von Johnston (1) früher dargestellte Salz ist wohl mit dem von Topsöe analysirten identisch. 2) 2 ($AuCl_3$, NH_4Cl) + 5 H_2O. Rhombisch; a : b : c = 1 : 0·5059 : x. Beobachtete Formen (100). (001). (110). Das Salz wird leicht durch langsames Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Abkühlung einer heifs gesättigten neutralen oder schwach salzs. Lösung von gleichen Molekülen Chlorammonium und Goldchlorid erhalten. Die Krystalle sind prachtvolle, goldgelbe, durchsichtige Tafeln, durch die Basis und Prismenfläche begrenzt. Dieses Salz ist schon früher von Darmstädter (2) untersucht. Die krystallographischen Bestimmungen stimmen mit den angeführten überein, die Wasserbestimmung ergab aber $AuCl_3$, NH_4Cl + 3 H_2O. *Goldchlorid-Chlorkalium* 1) 2 ($AuCl_3$, KCl) + H_2O. Monoklinisch; a : b : c = 1·9180 : 1 : 1·361, ac = 84°35·5′. Beobachtete Formen: (100). (110). (001). ($\bar{1}$11). 2) $AuCl_3$. KCl + 2 H_2O. Rhombisch; a : b : c = 1 : 0·8586 : x. Beobachtete Formen (100). (110). (001). Das Salz ist schon von Darmstädter (3) und von Johnston untersucht worden, welche dieselbe Formel fanden. Berzelius (4) Analyse ergab die Zusammensetzung: 2 ($AuCl_3$, KCl) + 5 H_2O. *Goldchlorid-Chlormagnesium* 2 $AuCl_3$, $MgCl_2$ + 8 H_2O. Monoklinisch; a : b : c = 1·3441 : 1 : 1·7517, ac = 83°59′, Beobachtete Formen: (001) ($\bar{1}$11). (111). ($\bar{1}$12). (112) (101). ($\bar{1}$01). Durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung von Goldchlorid und Chlormagnesium erhalten. Die prachtvollen, ziemlich grofsen, durchsichtigen, goldgelben Krystalle sind gewöhnlich nach der Basis stark abgeplattet und in der Richtung der Klinodiagonale verlängert. Bonnsdorf (5) hat früher ein Salz von der Zusammensetzung 2 $AuCl_3$, $MgCl_2$ + 12 H_2O dargestellt. *Goldchlorid-Chlornickel* 2 $AuCl_3$, $NiCl_2$ + 8 H_2O. Monoklinisch; a : b : c = 1·3411 : 1 : 1·7562, ac = 84°18′. Beobachtete

(1) The Edinburgh Journal of science, New Series Nr. 5. — (2) Jahresber. f. 1867, 314. — (3) Jahresber. f. 1867, 314. — (4) Ann. Chem. u. Phys. **18**, 599. — (5) Gmelin, Handb. d. Chemie, 5. Aufl., **3**, 681.

Formen : (001) . (111) . (112) . ($\bar{1}$11) . ($\bar{1}$12) . (101) ($\bar{1}$01). Vollständig mit der Magnesiumverbindung isomorph und wie diese dargestellt. Ziemlich grofse, prachtvolle, olivengrüne Tafeln. *Goldchlorid-Chlorzink* 2 $AuCl_3$, $ZnCl_2$ + 8 H_2O. Monoklinisch, vollständig mit den zwei vorhergehenden Salzen isomorph. *Goldchlorid-Chlorkobalt* 2 $AuCl_3$, $CoCl_2$ + 8 H_2O. Triklinisch; a : b : c : 1 : 0·9238 : 0·9112. Beobachtete Formen: (001) . (110) . ($\bar{1}$10) . (010) . (100) . (101) . ($\bar{1}$01) . (0$\bar{1}$1) . ($\bar{1}$02). Durch Verdampfen einer Lösung von gleichen Molekülen Goldchlorid und Kobaltchlorid dargestellt. Die Krystalle sind prachtvolle, bräunlichgelbe, ziemlich grofse, kurzsäulenförmige Combinationen des vollständigen Prismas mit der Basis. *Goldchlorid-Chlormangan* 2 $AuCl_3$, $MnCl_2$ + 8 H_2O. Triklinisch, vollständig mit dem Kobaltsalz isomorph. *Platinchlorid-Chlorbaryum* $PtCl_4$, $BaCl_2$ + 4 H_2O. Monoklinisch; a : b : c = 0·9645 : 1 : 1·4949, ac = 77°45'. Beobachtete Formen (001) . (100) . (011) . ($\bar{1}$11) . (102). *Platinbromid-Bromnatrium* $PtBr_4$, 2 NaBr + 6 H_2O. Triklinisch; a : b : c = 1 : 0·9806 : 0·8533. Beobachtete Formen: (010) . (100) . (110) . (101) . ($\bar{1}$01) . (001) . (0$\bar{1}$1). Dunkelkirschrothe Krystalle, deren glänzende Flächen an der Luft matt werden. *Kupferhyposulfat* CuS_2O_6 + 5 H_2O. Triklinisch; a : b : c = 1 . 0·9527 : 0·5790. Beobachtete Formen: (100) . (010) . (110) . (001) . (0$\bar{1}$1) (1$\bar{1}$1). Das Salz krystallisirt in dunkelblauen, durchsichtigen, oft recht grofsen, tafelförmigen oder kurzsäulenförmigen Combinationen, an welchen die Pyramidenflächen ($\bar{1}\bar{1}$1) häufig fehlen. Es zerfliefst in feuchter Luft und verwittert in erwärmter Winterluft. *Baryumhypophosphit* $BaH_4P_2O_4$ + H_2O. Monoklinisch; a : b : c = 2·0017 : 1 : 1·5760, ac = 80°27'. Beobachtete Formen: (001) . ($\bar{1}$01) . (101) . (100) . (110) . (112) . (011) . ($\bar{2}$11). Das Salz ist schon früher von Rammelsberg (1) krystallographisch bestimmt worden, dessen Angaben vollständig bestätigt gefunden wurden. *Zinnbromid-Bromammonium*

(1) Jahresber. f. 1872, 208.

$SnBr_4$, 2 NH_4Br. Regulär; (111).(100). Spec. Gew. = 3·505. *Zinnchlorid-Chlor*{*natrium.* / *ammonium.* Wird aus einer Lösung von Zinn in Königswasser durch Zusatz von Kochsalz erhalten. Das Ammoniak wurde durch die Einwirkung des Zinns auf die Salpetersäure gebildet. Das analysirte Salz hatte die Zusammensetzung $SnCl_4$, 2 $[Na_{0\cdot 13}(NH_4)_{0\cdot 87}Cl]$. *Zinnchlorid-Chlornatrium* $SnCl_4 . 2 NaCl + 6 H_2O$. Durch Eindampfen einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser und Zusatz der berechneten Menge von Chlornatrium erhalten. Es scheidet sich zuerst Chlornatrium aus, dann das Salz in schlecht ausgebildeten Krystallen mit matten gestreiften Flächen. *Zinnchlorid-Chlorcalcium* $SnCl_4$, $CaCl_2 + 6 H_2O$. Grofse, wasserhelle aufserordentlich zerfliefsliche Rhomboëder. *Zinnchlorid-Chlorstrontium* $SnCl_4$, $SrCl_2 + 8 H_2O$. Gestreifte Nadeln oder cannelirte Prismen ohne deutliche Begrenzungsflächen.

Metalloïde.

J. Dewar (1) hat einige physikalische Constanten des *von Palladium absorbirten Wasserstoffgases* zu bestimmen gesucht. Das spec. Gew. desselben ergab sich als Mittel von 8 Bestimmungen zu 0·620. Die spec. Wärme ergab sich gröfser bei einer schwachen Beladung des Palladiums mit Wasserstoff, als bei einer starken. Dieselbe schwankte bei Palladiumblech zwischen 3·93 und 5·88, bei Palladium in Stangen (en barre) zwischen 3·79 und 5·05. Der Ausdehnungscoëfficient eines im Maximum mit Wasserstoff beladenen Palladiums (Dewar giebt dafür die Formel Pd_3H_2) ergab sich ungefähr zu 0·000058 zwischen 0^0 und 50^0 und 0·000066 zwischen 0^0 und 80^0.

J. Löwe (2) schlägt zur Darstellung *reinen schwefelwasserstofffreien Wasserstoffgases* aus Zink und Schwefelsäure vor,

(1) N. Arch. ph. nat. **50**, 207. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 193.

zu der die Action einleitenden verdünnten Schwefelsäure Kupfervitriollösung hinzuzufügen, wodurch der Schwefelwasserstoff innerhalb des Entwicklungsgefäßses als Schwefelkupfer beseitigt wird. Ein Theil des Kupfers wird durch das Zink metallisch niedergeschlagen, weshalb man Bedacht nehmen muſs, daſs das Säuregemisch eine bläuliche Farbe behält. Bekanntlich wird durch den Zusatz von Kupfervitriol auch eine lebhaftere Wasserstoffgasentwicklung veranlaſst.

A. Gawalowsky (1) beschreibt einen *Apparat zur gefahrlosen Erzeugung und Verbrennung von Knallgas.*

Bei der *Darstellung des Sauerstoffgases* aus chlors. Kali mischt J. Löwe (2) letzteres statt wie üblich mit Kupferoxyd oder Braunstein mit nahezu dem gleichen Gewicht von frisch ausgeglühtem *Eisenoxyd* (caput mortuum). Vortheilhaft erwies es sich, das chlors. Kali vor dem Gebrauch zu schmelzen.

G. Tissandier (3) hat den *atmosphärischen Staub* zu bestimmen gesucht. Er fand:

Gewicht des in 1 cbm Pariser Luft enthaltenen Staubes :

Nach Tags zuvor gefallenem Regen (Juli 1870)	Nach acht Tagen trocknen Wetters (Juli 1872)	Unter normalen atmosphärischen Bedingungen Juni bis Juli 1870 April bis November 1872
—	—	0·0060 g
—	—	0·0075 „
0·0060 g	0·0230 g	0·0080 „

Bei Annahme der niedrigsten Zahl würde also eine über das Marsfeld, welches 500000 qm Oberfläche hat, verbreitete Luftschicht von 5 m Höhe 15 kg feste Materie enthalten. Als ein Blatt geleimtes glattes Papier von 1 qm Fläche horizontal der Luft ausgesetzt war und zwar auf einem ganz freien Dache in 10 bis 15 m Höhe während einer ganz ruhigen Nacht, hatte sich bis am folgenden Morgen (abgerechnet ein kleiner nicht zu vermeidender Verlust) 0·0015 bis 0·0035 g Staub gesammelt. Bei Annahme des Mittels 0·002 würden also auf eine Fläche

(1) Pogg. Ann. **151**, 628. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 194. — (3) Compt. rend. **78**, 821; Dingl. pol. J. **213**, 583; Chem. Centr. 1874, 818.

wie das Marsfeld in 12 Stunden 2 kg fallen. Die chemische Zusammensetzung des Staubes war :

Organische Materie, mit Flamme verbrennend	25 bis	34
Mineralische Materie (Asche)	75 bis	66
	100	100.

Der in Wasser lösliche Theil der Asche enthielt Chlor, Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure (?). In dem in Salzsäure löslichen Theile fand sich Eisen, Kalk und Kieselerde.

F. Fischer (1) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Verunreinigungen der Flüsse* durch Industrie- und städtische Abfallstoffe *und die Gegenmittel* veröffentlicht.

W. Blyth (2) hat beobachtet, dafs beim *Hindurchströmen von Wasser durch eiserne Röhren* der Gehalt des Wassers an organischen Substanzen abnimmt. Diese Beobachtung ist übrigens nicht neu. Vgl. Jahresber. f. 1873, 184.

J. Habermann und H. Weidel (3) haben *Analysen des neuen Trinkwassers der Stadt Wien* ausgeführt.

X. Landerer (4) fand bei einem starken Schneefall in Griechenland *den Schnee am Pyräus chlorhaltig* (von den in der Seeluft enthaltenen Salzen herrührend), während der Schnee in Athen chlorfrei war.

A. Gérardin (5) hat gefunden, dafs das *Wasser artesischer Brunnen sauerstofffrei ist*, so lange es nicht mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt.

E. Sonstadt (6) glaubt ein *dem Osmium ähnliches Metall in dem Seewasser* aufgefunden zu haben. Seewasser wurde mit einer siedend heifsen concentrirten Lösung von reinem jods. Kali versetzt, so dafs das Ganze in der Kälte nahezu eine gesättigte Lösung von jods. Kali bildete und nach einigen Tagen der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe hatte der Luft ausgesetzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem, welchen

(1) Dingl. pol. J. **211**, 200. — (2) Chem. News **30**, 211. — (3) Dingl pol. J. **212**, 75. — (4) Russ. Zeitsch. Pharm. 1874, 165. — (5) Compt. rend. **78**, 1704. Die Prüfung auf Sauerstoff geschah nach der im Jahresber. f. 1872, 875 angegebenen Methode. — (6) Chem. News. **29**, 179.

schmelzender Platindraht verbreitet, mit Salzsäure behandelt entwickelte er freies Chlor. Der Niederschlag wurde in einer Retorte mit Salzsäure erhitzt, das Uebergehende in einer concentrirten Lösung von Schwefelammonium aufgefangen und der entstehende schwarze Niederschlag nebst dem ausgeschiedenen freien Schwefel abfiltrirt. Der Niederschlag bildete nach dem Trocknen und Glühen im Wasserstoffstrom ein schwarzes leichtes Pulver, welches im zugeschmolzenen Glasrohr auch bei den höchsten Temperaturen, welche das Glas ertragen konnte, sich nicht veränderte. Bei directer Berührung mit der Flamme verflüchtigte es sich sofort unter Verbreitung eines höchst unangenehm riechenden Dampfes, ohne jedoch die für Osmium charakteristische Flammenerscheinung zu geben. Von 2 l Seewasser wurde in den günstigsten Fällen 0·0124 g des Metallpulvers erhalten.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd verfährt J. Thomsen (1) folgendermafsen : Fein geriebenes Baryumsuperoxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, dafs die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden und dafs sich ein schwacher Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird dann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser krystallinisches Baryumhyperoxydhydrat ausgefällt, welches sich in verschlossenen Gefäfsen im feuchten Zustande sehr lange unzersetzt aufbewahren läfst. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd wird das feuchte Baryumsuperoxydhydrat in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Man kann die Concentration der Säure bis auf 1 Gwth. Schwefelsäurehydrat auf 5 Gwth. Wasser ohne Nachtheil steigern. Man sättigt die Säure bis auf eine ganz geringe Spur mit Baryumsuperoxydhydrat, läfst absetzen, fitrirt und ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 73; Dingl. pol. J. 211, 228.

fernt den Rest der Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzufügen von verdünnter Barytlösung. Während das feuchte Baryumhyperoxydhydrat sich äufserst leicht mit Schwefelsäure umsetzt, ist die Wirkung dieser Säure auf getrocknetes, ja selbst auf verwittertes Hyperoxydhydrat nur äufserst langsam und unvollständig.

A. v. Schrötter (1) hat ein unter dem Namen „Eau fontaine de jouvence golden" im Handel vorkommendes Cosmeticum untersucht und gefunden, dafs dasselbe *aus einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd* besteht. Es enthält 5·82 bis 5·97 Vol. disponibeln Sauerstoff. Der Fabrikant heifst E. H. Thiellay.

Em. Schöne (2) hat Mittheilungen über das *atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd* gemacht. Er fand in den meisten bei Moskau gefallenen *Regen* und sehr häufig im *Schnee* Wasserstoffsuperoxyd. Unter 130 Proben Regenwasser fanden sich nur 4, bei denen es nicht gelang Reactionen zu erhalten, jedoch ohne Zweifel nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit vollständiger Sicherheit constatirt werden konnte. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds in den untersuchten Regen schwankte zwischen einem Fünfundzwanzigmilliontel und einem Milliontel oder zwischen 0·04 und 1 mg in 1 l; nur in 2 Fällen wurde mehr, in einem davon erheblich mehr als 1 mg in 1 l beobachtet. Was die *Art* des Regens betrifft, so kann man im Allgemeinen sagen, dafs der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd desto geringer ist, je kleiner die Tropfen, in denen er fällt. Nebel und die feinen Regen, die sich aus ihm entwickeln, die rieselnden Landregen sind verhältnifsmäfsig arm, Platzregen und grofstropfige sind vergleichsweise reich. Tritt nach längerem trockenem Wetter Regen ein, so ist der erste im Allgemeinen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 980. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1693.

weniger reich, als der darauf folgende. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in einem ununterbrochenen, längere Zeit dauernden Regen nimmt häufig mit der Zeit ab, allein nicht selten wurde auch das Gegentheil beobachtet. Was die *Tageszeit* betrifft, zu welcher der Regen fällt, so konnte keine Beziehung derselben zur Menge des in ihm enthaltenen Hyperoxyds mit Sicherheit erkannt werden. In Bezug auf die *Windrichtung* ergab sich, dafs die Regen, welche der zur vollen Herrschaft gelangte Aequatorialstrom bringt, weit reicher an Wasserstoffsuperoxyd sind, als diejenigen, welche sowohl zur Zeit des Conflictes des Aequatorialstromes mit dem Polarstrom, als auch dann, wenn letzterer die Oberhand erhalten hatte, fielen. Ferner ergab sich in Bezug auf die *Jahreszeit*, dafs sowohl die absoluten als die relativen Mengen Wasserstoffsuperoxyd im Regen von der Zeit des Sommersolstitiums an bis zu derjenigen des Herbstäquinoctiums und darüber hinaus abnehmen. Was die *Gewitterregen* betrifft, so wichen zwar die absoluten Mengen des in den beiden Monaten Juli und August mit Gewitterregen einerseits und gewöhnlichem Regen anderseits zum Erdboden gelangten Wasserstoffsuperoxyds wenig von einander ab, es übertraf dagegen der relative Gehalt an Hyperoxyd im Gewitterregen denjenigen im gewöhnlichen nicht unbeträchtlich. Die Menge, welche während vier Beobachtungsmonaten zum Erdboden (wenigstens in die Sammelgefäfse) gelangte, betrug im Ganzen nur 62·9 mg auf 1 qm. — In *natürlichem Thau* und *Reif* fand Schöne niemals Wasserstoffsuperoxyd, woraus Er schliefst, dafs Thau und Reif mindestens weniger als ein Fünfundzwanzigmilliontel des Hyperoxyds enthalten. Schöne untersuchte ferner noch *künstlichen Thau*, um die Frage aufzuklären, ob das Wasserstoffsuperoxyd auch *dampfförmig* in der Atmosphäre vorkomme. Der künstliche Thau wurde durch einen unten geschlossenen, oben offenen Glascylinder, welcher mit Eisstücken und Wasser gefüllt war, condensirt. Es ergab sich, 1) dafs der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd im künstlich bei schönem Wetter bereiteten Thau oder Reif in einer ganz unverkennbaren Abhängigkeit von der *Tages-* und *Jahreszeit* steht; 2) dafs in dem *Nachts* erhaltenen

Condensationsproduct in der Regel nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd vorkommen, die oft kaum oder gar nicht nachweisbar sind, in der Regel nur 0·04 bis 0·05 mg H_2O_2 in 1 l betragen und höchstens bis auf 0·09 mg (in mondhellen Sommernächten) steigen. In dem Maaſse, als die Sonne sich über dem Horizont erhebt, steigt der Gehalt des Hyperoxyds in dem künstlich condensirten Thau. Das tägliche Maximum fällt jedoch nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, liegt vielmehr während des Juli's innerhalb der Nachmittagsstunden, zwischen 12 und 4 Uhr, wo es 0·4 mg H_2O_2 in 1 l betragen kann. In dem Maaſse, als die Tage kürzer werden, rückt das Maximum nach dem Abende vor. Gegen die Nacht hin sinkt darauf wieder der Gehalt und das Minimum derselben fällt in die letzten Nachtstunden. 3) In Bezug auf die *Jahreszeit* hat sich ergeben, daſs der durchschnittliche Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd im künstlichen Thau oder Reif in dem Maaſse abnimmt, als die Tage kürzer werden. Ferner ist 4) die Menge Hyperoxyd im künstlichen Thau oder Reif desto gröſser, je höher die *Temperatur*, je weniger *bewölkt* der Himmel, je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative *Feuchtigkeit* in der Atmosphäre ist. Die vorstehenden Schlüsse beziehen sich nur auf den bei regenloser Zeit condensirten Thau oder Reif. Ein Regen, gleichviel ob er von einem Gewitter begleitet ist oder nicht, erniedrigt sofort sehr erheblich die Menge des H_2O_2 im künstlichen Thau. Der künstliche Reif verhält sich dem künstlichen Thau fast gleich. — Stellt man an einem hellen Sommernachmittage im Freien, gleichviel im Schatten oder in der Sonne, zwei Condensationsapparate neben einander auf, von denen der eine wie gewöhnlich an freier Luft steht, der andere aber zugleich mit einer flachen Schale mit reinem Wasser sich auf einer geschliffenen Glasscheibe unter einer Glasglocke befindet, so findet man, daſs der auf letzterem sich condensirende Thau entweder keine, oder nur äuſserst schwache Reactionen auf H_2O_2 giebt, während der an freier Luft sich niederschlagende vergleichsweise reichliche Mengen davon enthält. Daraus geht hervor, daſs das Wasserstoffsuperoxyd sich nicht erst im Moment der Condensation bildet, son-

dern dampfförmig in der Atmosphäre enthalten ist. Nach Schöne's Berechnung ergiebt sich, dafs während der Beobachtungszeit durchschnittlich in 1 l Luft enthalten war 0·000000000407 g H_2O_2 oder 0·000000268 cbcm dampfförmiges H_2O_2.

Th. Andrews (1) hat einen in der R. Soc. of Edinburgh gehaltenen Vortrag über die *Geschichte und Eigenschaften des Ozons* veröffentlicht.

Der *Apparat zur Erzeugung von Ozon durch Elektricität von hoher Spannung* von W. Wright (2) ist schon im Jahresber. f. 1872, S. 167 beschrieben.

Gianetti und Volta (3) bedienen sich, wie schon früher W. Wright (4), einer Holtz'*schen Elektrisirmaschine zur Erzeugung von Ozon.* Bei Spitzenentladung beobachteten Sie die geringste Wirkung und als Maximum überhaupt bis jetzt einen Gehalt von 15 mg Ozon pro 1 l Gas. Das Ozon fanden sie bei 14 bis 20° nicht in Wasser löslich, auch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

W. Radulocoitsch (5) hat Untersuchungen über die *Bildung des Ozons bei der Verbrennung* angestellt, um die hygienische Bedeutung verschiedener Beleuchtungsmaterialien festzustellen. Die Flammen brannten in einem Glaskolben mit abgesprengtem Boden und die sich bildenden Verbrennungsproducte passirten ein Glasrohr, in dem sich mit Stärkekleister und Jodkalium getränkte Papierstreifen befanden. Bei dem Verbrennen des Wachses, Stearins, des Magnesiums und des Petroleums (jedoch nicht in den gewöhnlichen Lampen) bildet sich Ozon. Ferner konnte Radulocoitsch bei diesen Versuchen salpetrigs. Salze nachweisen.

Nach R. Böttger (6) bildet sich nicht allein bei der Zerlegung des Wassers durch Elektrolyse *Ozon*, sondern auch *bei dessen Entstehung.* Zerlegt man schwach angesäuertes Wasser durch

(1) Pogg. Ann. **152**, 311. — (2) Pogg. Ann. **152**, 162. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 471; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1872, 167. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1454 (Corresp.). — (6) N. Rep. Pharm. **23**, 372.

den elektrischen Strom, zerstört das am positiven Pol gebildete Ozon durch Hinzufügen einiger cbcm Aetzkalilauge und vereinigt dann die gebildeten Gase durch Annäherung einer brennenden Kerze, so wird Jodkaliumstärkepapier beim Hineinbringen in den Cylinder, welcher das Gasgemenge enthielt, gebläut.

Chas. T. Kinzgett (1) hat eine Abhandlung über *Ozon als Begleiter der Oxydation ätherischer Oele* veröffentlicht. Er bestimmte zunächst wie viel Sauerstoff die ätherischen Oele absorbiren, wobei Er theilweise Sauerstoff, theilweise Luft anwandte :

Angewandte Oele	Absorbirter Sauerstoff in cbcm	Anzahl der Tage	Täglich absorbirt in cbcm.
Bergamottöl	12 (Sauerstoff angewandt)	4	3
Wachholderöl	5 „	2	2·5
Cubebenöl	4 „	2	2
Naphta	25 „	33	0·7
Terpentinöl im Sonnensch.	220 „	6	36·6
„ im Schatten	20 „	36	0·6
„ „	10 (Luft angewandt)	14	0·75
Kamillenöl	6 (Sauerstoff angewandt)	11	0·55
Absoluter Aether	6·5 „	34	0·19
„	6·5 (Luft angewandt)	34	0·19

Benzin hatte während 40 Tagen gar keinen Sauerstoff absorbirt. In Bezug auf die Bildung von Ozon bei der Absorption resumirt Kinzgett Seine Resultate im Folgenden : Wenn sich Terpentinöl bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch Luft oder Sauerstoff oxydirt, so bildet sich ein Körper, der sowohl einige Reactionen des Ozons als auch des Wasserstoffsuperoxyds giebt, aber dennoch von beiden verschieden ist. Der Körper bläut Jodkaliumstärkekleister und giebt mit Chromsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die blaue Färbung. Er verträgt jedoch Temperaturen, bei welchen die erwähnten Körper schon zerstört werden. — Schaer (2) hatte früher gefunden, dafs wenn Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser und viel Luft destillirt wird, das übergegangene Wasser Wasserstoffsuperoxyd

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 511. — (2) Jahresber. f. 1873, 190.

und das Oel Ozon enthält. Nach Kinzgett rühren jedoch die Reactionen der Destillate nicht von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem Terpentinölmonohydrat $C_{10}H_{16}O . H_2O$ her. Dasselbe bildet unter Abgabe von H_2O_2 den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und unter Abgabe von O das Hydrat $C_{10}H_{16}, H_2O$. Nach einer späteren Mittheilung (1) hat jedoch das Oxyd des Terpentinöls die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$.

J. Belluci (2) hat durch neue Versuche bestätigt, daſs *der von den Pflanzen im Sonnenlicht entwickelte Sauerstoff frei von Ozon* ist. Er lieſs aus einem Gasometer feuchte Luft, welche $^1/_{100}$ ihres Volums Kohlensäure enthielt, zu den unter einer Glocke befindlichen Pflanzen hinantreten. Die Luft passirte zuerst ein Rohr, welches zwei Streifen Jodkaliumstärkepapier enthielt, von welchem der eine vor Licht geschützt, der andere demselben ausgesetzt war. Ein eben solches Rohr muſste die aus dem Apparat austretende Luft passiren. Es war dann in beiden Röhren nur das dem Sonnenlicht ausgesetzte Papier gebläut (und zwar im ersten und zweiten Rohr gleich stark), während das andere unverändert blieb.

A. v. Löseke (3) hat mittelst eines Ozonometers nach Dr. Lender einige Beobachtungen über *den Ozongehalt der Atmosphäre* angestellt. Als Durchschnittsmittel für die einzelnen Monate ergaben sich für 1873 :

	Ozongrad	Temperatur	Regenmenge [1]
Januar	9·35	— 0·40	—
Februar	9·90	— 2·00	—
März	9·30	+ 2·30	—
April	8·76	+ 4·30	—
Mai	8·45	+ 6·50	—
Juni	8·66	+ 11·90	7·06 cm
Juli	8·30	+ 14·00	5·98 „
August	8·32	+ 12·70	4·57 „
September	7·86	+ 8·50	6·95 „
October	8·55	+ 6·47	5·56 „
November	2·26	+ 1·45	5·59 „
December	5·60	— 1·70	1·48 „

[1]) Erst im Juni wurden die Regenmengen beobachtet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1653. — (2) Compt. rend. 78, 362. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 427.

Ferner für das Winterhalbjahr das Mittel von 8·4, für das Sommerhalbjahr das von 7·5 und für den Tag das von 7·94. Der Ozongehalt in dem von mäfsig hohen Gebäuden umgebenen Hofe war allemal um 2° niedriger; in Wohnzimmern und anderen Räumen, mochten die Fenster geschlossen, längere oder kürzere Zeit geöffnet sein, Topfpflanzen sich darin befinden oder nicht, konnte Ozon nicht nachgewiesen werden. Ein Zusammenhang zwischen Ozon und Windrichtung konnte nicht beobachtet werden.

Em. Schöne (1) hat Seine schon im Jahresber. f. 1873, S. 192 besprochene Abhandlung über *das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander* jetzt ausführlich mitgetheilt.

Auch L. Carius (2) hat Seine (3) Arbeit über *das Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff* ausführlich mitgetheilt. Durch eine grofse Anzahl genauer Versuche wurde auf's Neue nachgewiesen, dafs eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Wasser nicht stattfindet, weder wenn dieselben allein zusammentreten, noch wenn zugleich Stickstoff vorhanden ist. Ebenso wurde sicher nachgewiesen, dafs Stickstoff bei Gegenwart von Wasser und mittlerer Temperatur durch (elektrolytisch dargestelltes) Ozon nicht oxydirt und auch hier nicht Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird. Wird das Ozon durch elektrische Ladung dargestellt, so ergiebt freilich beim Durchleiten mit Stickstoff durch Wasser letzteres Reaction auf Salpetersäure, dieselbe rührt aber keineswegs von einer Oxydation des Stickstoffs durch Ozon her, sondern allein von der durch dunkle elektrische Entladung aus dem etwa 1 Proc. Stickstoff enthaltenden Sauerstoff gebildeten Untersalpetersäure, denn sie tritt auch dann ein, wenn man das Ozon allein, ohne Stickstoff zuzuleiten, mit Wasser zusammenbringt. Die Gröfse der Absorption des Ozons von Wasser wurde ebenfalls durch eine Versuchsreihe zu bestimmen gesucht.

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 87. — (2) Ann. Chem. Pharm. **174**, 1. — 3) Jahresber. f. 1873, 192.

Der Absorptionscoëfficient des Ozons ergab sich als Mittel aus 6 Versuchen zu 0·834 (0·720 bis 0·949) bei + 1°. Es ist jedoch noch nicht mit Sicherheit bei diesen Versuchen die Beendigung der Absorption erreicht worden, so dafs die wirkliche Absorptionsgröfse des Ozons vielleicht noch höher liegen kann, als die gefundene. Die Zerstörung des Ozons durch Wasser, welche Schöne (1) festgestellt hat, ist nach Carius' Versuchen bei 0° nur höchst unbedeutend. Die wässerige Lösung des Ozons ist schon bei sehr geringem Gehalt durch den so charakteristischen Geruch und Geschmack des Ozons ausgezeichnet, und schon bei einem Gehalt von gegen 5 Vol. Ozon in 1000 Vol. Wasser ist dieser Geruch so auffallend, dafs derselbe dem geübten Chemiker eine Verwechslung von Ozonwasser mit einer Lösung von salpetriger Säure, Chlor, chloriger oder unterchloriger Säure fast ausschliefst. Empfindliches Lackmuspapier wird von concentrirtem Ozonwasser rasch gebleicht, bei geringerem Ozongehalt zeigt sich aber vor der vollständigen Entfärbung ein eigenthümlicher Farbenton, der einer undeutlichen Röthung durch Säure ähnlich ist. Concentrirtes Ozonwasser giebt alle die bekannten auf Oxydation beruhenden Reactionen des gasförmigen Ozons. Thalliumoxydullösung bringt in verdünntem schwer, in concentrirtem Ozonwasser rasch die braune Fällung von Thalliumoxyd hervor. Die Bildung von Silbersuperoxyd gelang dagegen auch bei dem concentrirtesten Ozonwasser nicht sicher; es scheint, dafs nur dann diese Reaction deutlich eintritt, wenn das Blattsilber in dem kleinen freien Raume des geschlossenen Gefäfses mit dem aus dem Wasser austretenden Gase in Berührung kommt. Mit ozonisirter Luft dargestelltes Ozonwasser enthielt reichlich Salpetersäure, dagegen keine salpetrige Säure und kein Wasserstoffsuperoxyd.

Despretz hatte 1838 gefunden, dafs *der Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels* mit aufsteigender Temperatur (110 bis 250°) ziemlich regelmäfsig abnimmt. H. Kopp (2)

(1) Jahresber. f. 1873, 192. — (2) Jahresber. f. 1855, 42.

fand die Ausdehnung zwischen 126 und 152° gleichförmig und von Despretz' Angaben abweichend. G. Pisati (1) hat nun den Ausdehnungscoëfficienten des geschmolzenen Schwefels (113 bis 300°) nach zwei Methoden (Dilatometer und Gewichtsthermometer) auf's Neue bestimmt. Er findet den Coëfficienten bis 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äufserst wenig abnehmend; zwischen 150 und 160° erfolgt eine rasche und sehr bedeutende Abnahme, während er zwischen 160 und 300° wieder wächst, aber so langsam, dafs bei 300° der Werth von bei 150° noch nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coëfficienten sind etwa um $^1/_5$ kleiner als die von Despretz und (zwischen 126 und 152°) um $^1/_{20}$ gröfser als die von H. Kopp bestimmten.

Den *Schmelzpunkt* fand Pisati bei 113 bis 113·5 (corr.) und *das spec. Gewicht* des krystallisirten Schwefels = 2·0748 bei 0° verglichen mit Wasser von 4°.

F. Sestini (2) hat eine Mittheilung über den *Einflufs des Gypses bei der Schwefelgewinnung mittelst Destillation* veröffentlicht. Die Angabe der Bergleute in der Romagna, „dafs der Gyps den Schwefel auffresse", erklärt sich nach Sestini's directen Versuchen dadurch, dafs Gyps und destillirender Schwefel sich zu SO_2 und CaS umsetzen :



$$CaSO_4 + 2\,S = 2\,SO_2 + CaS.$$

Bei der Schmelztemperatur des Schwefels erfolgt diese Reaction nur in geringem Mafse und an und für sich würde sie bei dem sogenannten Calcaronebetrieb keinen bedeutenden Schwefelverlust veranlassen. Der Verlust wird aber durch den Umstand vergröfsert, dafs die Austreibung und Verflüchtigung des Krystallwassers des Gypses eine Wärmemenge absorbirt, welche durch verbrennenden Schwefel geliefert werden mufs. Wird Schwefel unter gleichen Umständen über Gyps und über Cal-

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 29; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 361 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1295 (Corresp.).

ciumcarbonat abgetrieben, so läfst letzteres nach Sestini's Versuchen weit mehr Schwefelcalcium entstehen, als ersterer.

W. Ramsay (1) theilt einige nichts Neues enthaltende Beobachtungen über *Wasserstoffsupersulfid* mit.

R. Schneider (2) hat Seine Untersuchungen (3) über *Schwefelsalze* fortgesetzt und beendet. Er beschreibt 1) *Schwefelkalium-Schwefelindium.** Es wird 1 Th. Indiumoxyd (von Th. Schuchardt aus Görlitz bezogen) mit 6 Th. reiner Potasche und 6 Th. Schwefel auf das innigste zusammengerieben und das Gemenge anfangs bei mäfsiger, später bei verstärkter Hitze über der Gebläselampe 8 bis 10 Minuten in Flufs erhalten. Die erkaltete Schmelze zeigt sich von zahllosen, licht hyacinthrothen Krystallblättchen ganz erfüllt. Diese bleiben bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser zurück und werden nach dem Auswaschen ohne Weiteres völlig rein erhalten. Diese Verbindung, das Kaliumindiumsulfid, hat die Zusammensetzung K_2S, In_2S_3(In = 113·4, K_2S, 3InS wenn In = 75·6) und entspricht also der Thalliumverbindung K_2S, Tl_2S_3. Es bildet hyacinthrothe, ziemlich lebhaft glänzende, quadratische Blättchen, meist sehr scharf ausgebildet und häufig zu fächerförmigen oder rosettenartigen Gruppen mit einander verwachsen; in ganz dünnen Schichten mit röthlichgelber Farbe durchscheinend. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig und geben an Wasser nichts Lösliches ab. Sie können bei Luftabschlufs selbst bis zum Glühen erhitzt werden, ohne zu schmelzen und ohne einen Verlust an Schwefel zu erfahren, erscheinen aber nach dem Erkalten etwas dunkler als zuvor. Bei Luftzutritt erhitzt verwandeln sie sich, obschon nur langsam, in ein in der Hitze rothbraunes, nach dem Erkalten gelbbraunes Pulver, dem durch Wasser viel schwefels. Kali, aber kein Indium entzogen wird. In Wasserstoff kann die Verbindung ohne Zersetzung bis zum Rothglühen erhitzt werden. Durch Säuren

(1) Chem. Soc. [2] **12**, 857. — (2) J. pr. Chem. [2] **9**, 209 u. **10**, 55; Pogg. Ann. **151**, 437 u. **152**, 588 und Jubelbd. 1874, 158; N. Rep. Pharm. **23**, 358 u. 509. — (3) Jahresber. f. 1873, 195.

wird sie mit grofser Leichtigkeit zersetzt, mit verdünnten Säuren scheidet sich gelbes Schwefelindium ab, mit starken Säuren geht alles in Lösung. Mit einer wässerigen Lösung von salpeters. Silber bildet sich, ohne dafs die Kryställchen ihren Glanz und ihre Form verändern, schwarzes *Schwefelsilber-Schwefelindium* Ag_2S, In_2S_3 :



$$K_2S, In_2S_3 + Ag_2N_2O_6 = K_2N_2O_6 + Ag_2S, In_2S_3.$$

Schwefels. Kupferoxyd, schwefels. Thalliumoxydul und salpeters. Blei wirken nicht auf das Kalium-Indiumsulfid ein. — *Schwefelnatrium-Schwefelindium.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Indiumoxyd, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel über der Gebläselampe entsteht eine fast homogene Schmelze von rothbrauner Farbe. Dieselbe löst sich beim Behandeln mit kaltem destillirtem Wassser klar mit gelbbrauner Farbe, die Lösung trübt sich aber nach kurzer Zeit und läfst eine grofse Menge eines schmutzig-weifsen, ziemlich voluminösen, flockigen Pulvers fallen, nicht unähnlich frisch gefälltem Schwefelzink. Dieses Pulver ist das Hydrat des Natrium-Indiumsulfids. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserbade hat es die Zusammensetzung : $Na_2S, In_2S_3 + 2 H_2O$. Bei stärkerem Erhitzen wird leicht die wasserfreie Verbindung erhalten. — Der weifse Niederschlag, der in weinsäurehaltigen, mit Ammoniak übersättigten Indiumsulfidlösungen durch Schwefelammonium entsteht, ist nach Schneider vielleicht nicht wie gewöhnlich angenommen wird Indiumhydrosulfid, sondern Ammonium-Indiumsulfid. 3) *Schwefelkalium-Schwefelnickel.* Man schmilzt zur Darstellung dieser Verbindung 1 Theil krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxydul mit 9 Theilen reinem kohlensaurem Kali und 9 Theilen Schwefel über der Gebläselampe zusammen, hält die Masse etwa 8 bis 10 Minuten bei Rothglühhitze in Flufs und behandelt die erkaltete Schmelze mit kaltem luftfreiem Wasser. Dabei bleibt die neue Verbindung in der Form speisgelber, metallglänzender Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop theils sechsseitig und dann häufig in der Richtung dreier von den abwechselnden Ecken nach dem Mittelpunkte des Sechsecks laufenden Linien

zerrissen, theils rautenförmig und dann nicht selten schnurartig an einander gereiht erscheinen. Nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser, dann mit Alkohol, Abpressen zwischen Fliefspapier und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum oder im Strom von trockener Kohlensäure ergab die Verbindung die Zusammensetzung K_2S, $3\,NiS$(Ni = 58). Das Sulfid verändert sich in Berührung mit Luft und Wasser sehr leicht, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verliert es nur $^1/_4$ seines Schwefelgehaltes. Da das Einfach-Schwefelnickel selbst beim Glühen nicht durch Wasserstoff reducirt wird, und da nicht anzunehmen, dafs es in Verbindung mit Schwefelkalium leichter als für sich reducirt werden sollte, so kommt der Verbindung wohl die Formel $\left.\begin{matrix}K_2S\\Ni_2S\end{matrix}\right\}NiS_2$ zu, so dafs sie also mit dem schönen Palladiumsalz $\left.\begin{matrix}K_2S\\Pd_2S\end{matrix}\right\}PdS_2$ (1) gleich zusammengesetzt ist. Schmilzt man schwefels. Nickeloxydul anstatt mit Potasche und Schwefel mit Soda und Schwefel (im Verhältnifs von 1 : 6 : 6) zusammen, so erhält man beim Behandeln mit Wasser Krystallblättchen, die der beschriebenen Kaliumverbindung ähnlich, von etwas dunklerer Farbe, nach dem Trocknen fast schwarzbraun sind. — Die Darstellung von *Schwefelkalium-Schwefelkobalt*, wenigstens im reinem Zustande, gelang nicht. Beim Zusammenschmelzen von metallischem Kobalt (oder Kobaltchlorür) mit Potasche und Schwefel und Behandlung der Schmelze mit Wasser scheiden sich zwar ziemlich zahlreiche weifsgraue, lebhaft glänzende hexagonale Blättchen ab, die ein Schwefelsalz zu sein scheinen, doch ist denselben immer eine grofse Quantität eines grauen Pulvers beigemengt, von welchem sie sich nicht durch Schlämmen trennen lassen. Beim Zusammenschmelzen von Kobaltchlorür mit Soda und Schwefel entsteht mit Leichtigkeit ein sehr reines *Anderthalb-Schwefelkobalt* Co_2S_3. Es bildet licht eisengraue Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop

(1) Jahresber. f. 1870, 229.

bisweilen wie zerrissene und zerklüftete Sechsecke erscheinen, meistens aber eine unregelmäfsige Begrenzung zeigen. Sie werden von Salzsäure nur wenig und selbst von Königswasser nur langsam angegriffen. Nach der Angabe von Fellenberg (1), (Erhitzen eines Gemenges von kohlens. Kobaltoxydul, Schwefelblumen und kohlens. Kali bis zur stärksten Weifsgluth) konnte das Anderthalb-Schwefelkobalt nicht rein erhalten werden. 4) *Schwefelnatrium-Schwefelmangan.* Eine solche Verbindung wurde schon früher vielleicht von Berthier (2), sicher ein Schwefelkalium-Schwefelmangan von Völker (3) dargestellt. Letzterer erhielt sie beim Zusammenschmelzen von 1 Th. $MnSO_4$ mit $^1/_5$ Th. Kienrufs, 3 Th. K_2CO_3 und 3 Th. S in Form dunkelrother Krystallblättchen von der Zusammensetzung K_2S, 3 MnS. Schneider erhielt das Schwefelnatrium-Schwefelmangan beim Zusammenschmelzen von 1 Th. kryst. $MnSO_4$, 6 Th. Na_2CO_3 und 6 Th. S bei heller Rothgluth als lichtfleischfarbene, zarte glänzende Kryställchen, welche beim Behandeln mit luftfreiem Wasser zurückblieben. Die zur Oxydation leicht geneigte Verbindung hatte nahezu die Zusammensetzung Na_2S, 2 MnS. Ein derselben analoges Schwefelkalium-Schwefelmangan darzustellen gelang nicht. Schmilzt man 1 Th. $MnSO_4$, 12 Th. K_2CO_3 und 12 Th. S zusammen, so erhält man ganz reines, von jeder Beimengung freies *Schwefelmangan* als lebhaft grünes krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als ein Aggregat von Nadeln erscheint, die häufig baumartig mit einander verwachsen sind. Das Schwefelmangan mufs unter Wasserstoff getrocknet werden. 5) *Siebensechstel-Schwefelthallium.* Schmilzt man ein inniges Gemenge von einem Theil Thalliumsulfat, 6 Th. trockener Soda und 6 Th. Schwefel über der Gebläselampe zusammen, so resultirt eine Schmelze, die nach dem Erkalten rothbraun und ganz homogen erscheint. Beim fortgesetzten Behandeln mit Wasser liefert dieselbe ein gelbes Pulver, das sich

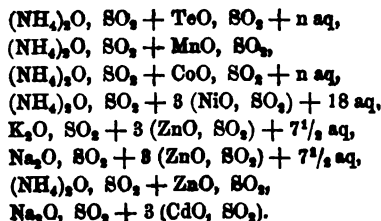
(1) Pogg. Ann. **50**, 73. — (2) Ann. chim. phys. **22**, 274. — (3) Ann. Chem. Pharm. **59**, 35.

allmählich in ein Haufwerk voluminöser Flocken verwandelt und eine gelbe thalliumfreie Lösung. Das gelbe Pulver verlor bei anhaltendem Auswaschen mit Wasser alles Schwefelnatrium und erwies sich als Siebensechstel-Schwefelthallium Tl_6S_7. Es bildet sich wahrscheinlich durch Zersetzung eines erst entstandenen Natriumthalliumsulfür-Thalliumsulfids $Na_2S, Tl_2S_3 + Tl_2S, Tl_2S_3$. Dieses nimmt zuerst Wasser auf, das beobachtete gelbe Pulver ist wahrscheinlich dieses Hydrat, und giebt dann allmählich alles Schwefelnatrium ab, so dafs $Tl_2S, 2\,Tl_2S_3 = Tl_6S_7$ zurückbleibt. Diese Verbindung bildet ein dunkelbraunes, amorphes, glanzloses Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig ist. Bei Luftabschlufs erhitzt schmilzt es anfangs ohne Schwefel zu verlieren und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen, am besten im Wasserstoffstrom, verliert es Schwefel und geht in Thalliumsulfid Tl_2S über. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. trockenem gefälltem Schwefelblei, 6 Th. trockener Potasche und 6 Th. Schwefel bei heller Rothgluth zusammen, so erhält man beim Ausziehen mit Wasser *Schwefelblei* PbS als ein bläulichgraues, vollkommen gleichmäfsiges Krystallpulver. Uuter dem Mikroskop zeigten sich die Krystalle durch Aneinanderlagerung kleiner regulärer Octaëder gebildet. Spec. Gew. = 6·77. — Zum Schlufs giebt Schneider eine Uebersicht über die von Ihm dargestellten Schwefelsalze und bespricht ihre allgemeinen Eigenschaften.

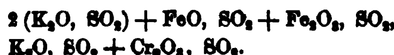
E. Berglund (1) hat eine Untersuchung über die *Doppelsalze der schwefligen Säure veröffentlicht.* Die neu beschriebenen schwefligsauren Salze werden in der Abhandlung in zwei Gruppen getheilt: gewöhnliche Doppelsalze und gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure. Zu jener Reihe zählen die Alkalisalze mit Eisen, Zink u. s. w., zu dieser die Verbindungen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 469 (Corresp.).

des Kobaltoxyds. Von Doppelsulfiden mit Monoxyden werden folgende beschrieben :


$(NH_4)_2O,\ SO_2 + TeO,\ SO_2 + n\ aq,$
$(NH_4)_2O,\ SO_2 + MnO,\ SO_2,$
$(NH_4)_2O,\ SO_2 + CoO,\ SO_2 + n\ aq,$
$(NH_4)_2O,\ SO_2 + 3\ (NiO,\ SO_2) + 18\ aq,$
$K_2O,\ SO_2 + 3\ (ZnO,\ SO_2) + 7^1/_2\ aq,$
$Na_2O,\ SO_2 + 3\ (ZnO,\ SO_2) + 7^1/_2\ aq,$
$(NH_4)_2O,\ SO_2 + ZnO,\ SO_2,$
$Na_2O,\ SO_2 + 3\ (CdO,\ SO_2).$

Es sind sämmtlich mehr oder minder deutlich krystallinische Fällungen, gewöhnlich durch Uebersättigen eines Salzes des betreffenden Metalles mit Alkalisulfit erhalten. Am besten krystallisirt *das Nickelsalz* (in grünen Nadeln). Das *Kobaltsalz* ist rosenroth, undeutlich krystallinisch und oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Von *Sesquioxyden* wurden noch einige basische Salze erhalten :


$2\ (K_2O,\ SO_2) + FeO,\ SO_2 + Fe_2O_3,\ SO_2,$
$K_2O,\ SO_2 + Cr_2O_3,\ SO_2.$

Ganz anderer Art und wie schon erwähnt unter der Bezeichnung gepaart als besondere Klasse unterschieden sind endlich die Doppelsalze des Kobaltoxyds. Die allgemeine Formel dieser Salze, die sich am einfachsten „*kobaltschwefligs. Salze*" benennen lassen, ist :

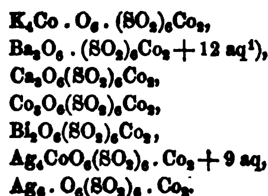

$3\ (R_2O,\ SO_2) + Co_2O_3,\ 3\ SO_2$

oder atomistisch geschrieben :


$R_6O_6(SO_2)_6Co_2.$

Der Ausgangspunkt ist das *Ammoniumkobaltosumsalz* : $(NH_4)_2SO_3 + 2\,CoO,\ SO_2 + Co_2O_3,\ 3\,SO_2$ oder $(NH_4)_2Co_2O_6(SO_2)_6Co_2 + 14\,aq.$ Das Salz entsteht, wenn die ammoniakalische, an der Luft braun gefärbte Lösung eines Kobaltsalzes (Chlorid oder Acetat) mit schwefliger Säure gesättigt wird. Das Salz scheidet sich schon während der Einleitung des Gases als undeutlich krystallinische gelbliche Fällung aus. Das Gelingen des Versuchs beruht in hohem Grade auf dem richtigen Abpassen des Oxydationsgrades der Lösung. Bei länger fortgesetzter Oxy-

dation, wie es schien, wurde aus der Mutterlauge ein ammoniakreicheres Salz erhalten : $(NH_4)_4CoO_4(SO_2)_6$, $Co_2 + 8$ aq. Es bildet kleine, scharf ausgebildete rhombische Krystalle von brauner Farbe. Es ist wie das vorige kaum in Wasser, bei feiner Vertheilung leicht in Säuren löslich. Es wurden noch die Salze untersucht :



$K_4Co . O_6 . (SO_2)_6Co_2$,
$Ba_2O_6 . (SO_2)_6Co_2 + 12$ aq[1]),
$Ca_2O_6(SO_2)_6Co_2$,
$Co_2O_6(SO_2)_6Co_2$,
$Bi_2O_6(SO_2)_6Co_2$,
$Ag_4CoO_6(SO_2)_6 . Co_2 + 9$ aq,
$Ag_6 . O_6(SO_2)_6 . Co_2$.

[1]) Die anderen Salze enthalten auch Wasser, dasselbe ist aber nicht bestimmt.

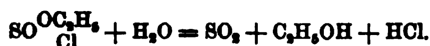
Die kobaltschweflige Säure H_6O_6, $(SO_2)_6Co_2$, die allerdings beim Lösen in stärkeren Säuren als solche abgeschieden werden mufs, läfst sich jedenfalls nicht in fester Form erhalten. Die kobaltschwefligs. Salze bieten nach Berglund ein Analogon zu den kobaltsalpetrigs. Salzen.

A. Michaelis und O. Wagner (1) haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aus Chlorschwefel und Alkohol dargestellten Schwefligsäure-Aethyläther *Aethoxyl-Thionylchlorür* $SO^{OC_2H_5}_{Cl}$ dargestellt :



$$SO^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + PCl_5 = SO^{OC_2H_5}_{Cl} + PCl_3O + C_2H_5Cl.$$

Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und wird erst gegen Ende durch Erwärmen unterstützt. Das Aethoxyl-Thionylchlorür ist eine farblose, bei 122° siedende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Es ist isomer mit dem Chloride der Aethylsulfonsäure $C_2H_5SO_2Cl$, welches bei 171° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure :



$$SO^{OC_2H_5}_{Cl} + H_2O = SO_2 + C_2H_5OH + HCl.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1073.

Das Chlorid bildet sich auch, obgleich nur in kleiner Menge, wenn man Alkohol mit schwefliger Säure sättigt, Salzsäure einleitet und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es wird merkwürdiger Weise von Phosphorpentachlorid bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht angegriffen, erhitzt man jedoch damit im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so bildet sich Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür :



$$SO{OC_2H_5 \atop Cl} + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O + C_2H_5Cl.$$

Da sich nach Carius (1) aus Thionylchlorür und Alkohol Schwefligsäure-Aethyläther bildet und in diesem beide Aethylgruppen nach einander durch Chlor ersetzt werden können, so ist es unzweifelhaft, dafs dieser Aether die Constitution $SO{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$ besitzt.

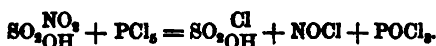
F. M. Raoult (2) hat gefunden, dafs *concentrirte Schwefelsäure* bei Zusatz einiger Stückchen *Retortenkohle* ganz *regelmäfsig* und *ohne Stofsen siedet*. Die Kohle wird fast gar nicht angegriffen, indem z. B. 4·567 g Kohle nach achtstündigem Kochen mit Schwefelsäure nur um 0·066 g abgenommen hatten. Die überdestillirte Säure enthält in 1 l etwa 20 cbcm schweflige Säure, von welcher sie durch einen hindurchgeleiteten Strom von trockener Luft befreit werden kann.

Nach Versuchen von Is. Pierre und Ed. Puchot (3) liegt für das *Schwefelsäuredihydrat* der Schmelz- und der Erstarrungspunkt bei 7·5°; doch findet leicht Ueberschmelzung statt. Es gaben 3 Th. krystallisirtes Hydrat und 8 Th. Schnee eine Abkühlung auf — 26·25°, während bei Anwendung der gleichen Menge flüssiger Säure nur — 19·5 erreicht wurden. Durch Abkühlen einer Schwefelsäure, deren Wassergehalt zwischen 1 und 2 Aeq. betrug (63° B.), krystallisirte ein Theil und die abgegossene Flüssigkeit zeigte eine höhere Concentration.

(1) Jahresber. f. 1859, 87. — (2) Compt. rend. 79, 1262. — (3) Ann. chim. phys. [5] 2, 164; Compt. rend. 78, 940; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 291; Dingl. pol. J. 212, 441.

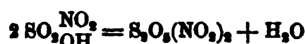
Eine verdünntere Säure zeigte keine Krystallisation bei Abkühlung auf — 8 bis — 10⁰, selbst wenn kleine Krystalle von Dihydrat eingebracht wurden.

A. Michaelis und O. Schumann (1) haben *Phosphorpentachlorid auf Bleikammerkrystalle* einwirken lassen, um die *Constitution* derselben als Nitroverbindung der Schwefelsäure $SO_2{}^{NO_2}_{OH}$ zu bestätigen. Die Einwirkung geht nach der Gleichung vor sich :



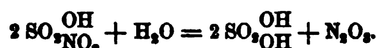
$$SO_2{}^{NO_2}_{OH} + PCl_5 = SO_2{}^{Cl}_{OH} + NOCl + POCl_3.$$

Gleichzeitig bildet sich noch Nitrosulfonsäureanhydrid $S_2O_5(NO_2)_2$. Diefs entsteht durch Zerfallen eines Theils der Bleikammerkrystalle durch die entwickelte Wärme. Michaelis und Schumann haben nämlich nachgewiesen, dafs *die Bleikammerkrystalle beim Erhitzen* zunächst nach der Gleichung zerfallen :



$$2\,SO_2{}^{NO_2}_{OH} = S_2O_5(NO_2)_2 + H_2O$$

und dafs dann durch das gebildete Wasser ein weiteres Molekül der Bleikammerkrystalle zersetzt wird :

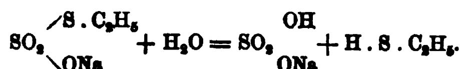


$$2\,SO_2{}^{OH}_{NO_2} + H_2O = 2\,SO_2{}^{OH}_{OH} + N_2O_3.$$

H. Bunte (2) hat *äthylunterschwefligs. Natron* dargestellt. Erwärmt man Aethylbromid (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligs. Natron (1 Mol.) am Rückflufskühler, so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man verdampft die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei dünner, seideglänzender, sechsseitiger Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_2H_5S_2O_3Na$ ergaben. Die neutrale wässerige Lösung des äthylunterschwefligs. Natrons zersetzt sich selbst beim Erhitzen auf dem kochendem Wasserbad

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1075. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 646.

nur wenig, versetzt man dieselbe aber mit einer geringen Menge Salzsäure, so tritt rasch Zersetzung ein, der Geruch nach Mercaptan wird bemerkbar und es läfst sich Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisen :

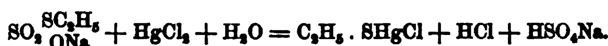


Erhitzt man das trockene Salz längere Zeit bei 100°, so bildet sich dithions. Natron, unterwirft man das Salz im Schwefelsäurebade der Destillation, so erhält man unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure ein farbloses Destillat von Zweifach-Schwefeläthyl :

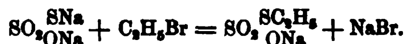




Mit salpeters. Silber und Blei sowie mit Quecksilberchlorid erhält man schwerlösliche Niederschläge. Der Niederschlag mit letzterem Reagens geht beim Erwärmen rasch in die bekannte Verbindung C_2H_5S-Hg-Cl über, während sich Schwefelsäure in Lösung befindet :



Von Salpetersäure wird das Salz leicht oxydirt, indem sich Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure bilden. — Aus der Bildung des äthylunterschwefligs. Salzes geht hervor, dafs Odling's Formel für das unterschwefligs. Natron $SO_2{}^{SNa}_{ONa}$ die richtige ist, so dafs die Bildung nach der Gleichung erfolgte :



W. Spring (1) hat *Untersuchungen über die Polythionsäuren* mitgetheilt. Behandelt man schwefels. Ammoniak, welches in diesem Fall einfach als neutral gemachte und deshalb beständigere Producte liefernde Schwefelsäure betrachtet werden kann, mit Phosphorsulfid, so findet beim Erhitzen Einwirkung statt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1157.

es sublimirt neben etwas Mehrfach-Schwefelammonium viel unterschwefligs. Ammoniak, während sich im Rückstand neben Phosphorverbindungen bisweilen etwas trithions. Ammoniak befindet. Da der Schwefelphosphor gewöhnlich Sauerstoff des Wasserrestes durch Schwefel ersetzt, so glaubt Spring annehmen zu dürfen, das als Hauptproduct auftretende unterschwefligs. Ammoniak sei aus der Schwefelsäure durch normale Reaction entstanden. Unterschwefligs. Ammoniak läfst sich nach dem Trocknen, wenn auch unter Dissociation, sublimiren. — Durch directes Zusammentretenlassen von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstand kein unterschwefligs. Ammoniak, sondern ein krystallisirbarer, bis jetzt nicht näher untersuchter Körper. Die Synthese des unterschwefligs. Ammoniaks gelingt dagegen leicht, wenn man zunächst Schwefelsäureanhydrid mit Ammoniak vereinigt und das gebildete sogenannte sulfamins. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt. — Das oben erwähnte Auftreten von trithions. Ammoniak bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf schwefels. Ammoniak kann durch ein Zerfallen des unterschwefligs. Ammoniaks gedeutet werden :



$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S.$$

Dafs die unterschwefligs. Salze in dieser Weise zerfallen können, geht daraus hervor, dafs durch Kochen der Doppelsalze der unterschwefligen Säure, z. B. des Bleikalium-, des Silberkalium- und des Quecksilbernatriumhyposulfits mit Wasser sich Schwefelmetall ausscheidet und trithions. Salz in Lösung geht :



$$2\,AgKS_2O_3 = Ag_2S + K_2S_3O_6.$$

Aus dem Quecksilbernatriumhyposulfit wurde in dieser Weise das bisher unbekannte *trithions. Natron* erhalten. Bei allen diesen Zersetzungen tritt sehr bald eine Grenze ein und nur wenn man das gebildete Metallsulfid durch Filtration entfernt, schreitet bei erneuertem Kochen die Reaction weiter fort. Die *Trithionsäure* ist also ein der unterschwefligen Säure entsprechendes Sulfanhydrid :



Spring hat ferner durch Behandeln eines Gemenges von zwei verschiedenen schwefelhaltigen Salzen mit Jod *synthetisch polythions. Salze* dargestellt. Läfst man auf eine Lösung, die äquivalente Mengen von Schwefelnatrium und schwefligs. Natron enthält, die berechnete Menge von Jod einwirken, so entsteht unterschwefligs. Natron :



$$Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaJ.$$

Behandelt man ein Gemenge von schwefligs. Natron und unterschwefligs. Natron mit Jod, so wird trithions. Natron gebildet :



$$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2\,NaJ.$$

Jod und schwefligs. Salz giebt nur Sulfat und kein dithions. Salz. Umgekehrt lassen sich die Polythionsäuren durch Natriumamalgam in einfachere Verbindungen spalten. *Unterschwefligs. Natron* spaltet sich in Schwefelnatrium und schwefligs. Natron :



$$Na_2S_2O_3 + Na_2 = Na_2S + Na_2SO_3.$$

Dafs diese Reaction nicht auf einfacher Entschwefelung beruht, scheint Spring aus der Bildung eines Doppelsalzes der schwefligen Säure bei Einwirkung von Natrium auf unterschwefligs. Kali hervorzugehen :



$$K_2S_2O_3 + Na_2 = KNaS + KNaSO_3.$$

Dithions. Natron wird von Natriumamalgam nur langsam angegriffen, aber allmählich tritt Spaltung ein und es wird schwefligs. Natron gebildet :



$$Na_2S_2O_6 + Na_2 = 2\,Na_2SO_3.$$

Trithions. Salze spalten sich unter lebhafter Einwirkung und bei glatt verlaufender Reaction in unterschwefligs. und schwefligs. Salze :



$$K_2S_3O_6 + Na_2 = KNaS_2O_3 = KNaSO_3.$$

Tetrathions. Salze werden etwas weniger energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft eben so glatt, wie vorher :



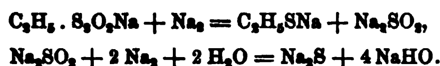
$$K_2S_4O_6 + Na_2 = 2\,KNaS_2O_3.$$

Behandelt man ein Gemenge von Mercaptan und schwefligs. Natron mit Jod, so entsteht das von Bunte (1) beschriebene *äthylunterschwefligs. Natron.* Beim Behandeln dieses Salzes mit Natriumamalgam spaltet es sich wieder in seine Componenten :



$$C_2H_5S \, . \, SO_3Na + (Na + H) = C_2H_5SH + Na_2SO_3.$$

Behandelt man Aethylsulfonchlorid mit Schwefelnatrium, so entsteht *äthylhyposulfonigs. Natron* $C_2H_5 \, . \, S_2O_2Na$. Läfst man auf dieses Salz Natriumamalgam einwirken, so findet leicht Spaltung statt. Der Vorgang geht vielleicht nach folgender Gleichung vor sich :



$$C_2H_5 \, . \, S_2O_2Na + Na_2 = C_2H_5SNa + Na_2SO_2,$$
$$Na_2SO_2 + 2\,Na_2 + 2\,H_2O = Na_2S + 4\,NaHO.$$

Behandelt man das Salz $C_2H_5 \, . \, S_2O_3Na$ mit PCl_5, so entsteht schon in der Kälte ein wenig beständiges *Chlorid*, welches beim Erhitzen rasch nach der Gleichung zerfällt :



$$2\,C_2H_5S_2O_2Cl = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2.$$

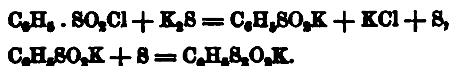
Auch das Salz $C_2H_5 \, . \, S_2O_2Na$ wird von PCl_5 angegriffen, unter Bildung eines beständigeren Chlorids $C_2H_5S_2OCl$. Dasselbe zersetzt sich indessen beim Erhitzen und selbst in der Kälte langsam unter Abscheidung von Schwefel.

Blomstrand (2) hatte als Beweis dafür, *dafs in der unterschwefligen Säure ein sechs- und zweiwerthiges Schwefelatom angenommen werden müsse,* die Bildung von Toluolunterschwefligsäure aus Toluolsulfonsäurechlorid und Schwefelkalium angeführt :



$$C_7H_7SO_2Cl + KSK = C_7H_7SO_2SK + KCl.$$

Nach W. Spring (3) geht die Bildung dieser Säure aber so vor sich, dafs sich zuerst Schwefel abspaltet und dieser dann von der gebildeten Toluolschwefligensäure gelöst wird :



$$C_6H_5 \, . \, SO_2Cl + K_2S = C_6H_5SO_2K + KCl + S,$$
$$C_6H_5SO_2K + S = C_6H_5S_2O_2K.$$

(1) Dieser Bericht S. 201. — (2) Jahresber. f. 1870, 725. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1157.

C. Rammelsberg (1) hat nachgewiesen, *dafs Schwefel und Selen isomorph sind.* Macht man nämlich Mitscherlich's Horizontalzone der aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff erhaltenen Selenkrystalle zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche, Mitscherlich's basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so bleiben die Parameterverhältnisse der Flächen sehr einfach und man erhält a : b : c = 0·99 : 1 : 1·27 und den Axenwinkel = 89°15′. Nun sind nach Mitscherlich's Bestimmungen diese Werthe beim zwei- und eingliedrigen Schwefel = 0·99 : 1 : 1·00 und 84°14′, die Axen a bei beiden Elementen so nahe gleich, dafs das verticale rhombische Prisma beider nur um 2′ differirt, während die Axen c sich = 4 : 5 verhalten. Schwefel und Selen sind mithin isomorph. — Geschmolzenes Selen liefert nach dem Erstarren bekanntlich amorphes Selen, welches bei 90° in graues metallisches Selen sich verwandelt. Ersteres ist in Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso wie die aus der Lösung erhaltenen Krystalle, letzteres nicht. Die concentrirte dunkelrothe Auflösung von Selenkalium oder Selennatrium scheidet an der Luft eine schillernde Haut von blätterigen schwarzen mikroskopischen Selenkrystallen aus. Auch sie sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Während das Vol.-Gew. des amorphen Selens = 4·30, das des rothen krystallisirten = 4·46 bis 4·51 ist, hatten Graf Schaffgotsch (2) für das graue 4·80, Hittorf (3) und Mitscherlich (4) für das schwarze dieselbe Zahl gefunden, was Letzteren bewog, beide für identisch zu erklären. Neumann hat gelegentlich der specif. Wärme des Selens das Vol. des grauen viel geringer, zu 4·40 angegeben und diefs veranlafste Rammelsberg zur Wiederholung der früheren *Bestimmungen über Vol.-Gew. und Löslichkeit der Selenmodificationen.* Die Angaben über die Löslichkeit derselben sind dadurch bestätigt; blofs das Verhältnifs von Selen zu Schwefelkohlenstoff

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 669; Berl. Acad. Ber. 1874, 188; Pogg. Ann. 152, 151. — (2) Jahresber. f. 1853, 329. — (3) Jahresber. f. 1851, 319. — (4) Jahresber. f. 1855, 314.

scheint veränderlich, insofern 1 Th. von jenem bei 20° in 1376, 2464, 3746 Th. des letzteren gefunden wurde. Amorphes Selen hat ein Vol.-Gew. von nahezu 4·30, graues metallisches als Mittel vielfacher Wägungen = 4·50, schwarzes blätteriges = 4·80. Neumann's Angabe für das graue ist dadurch bestätigt; das graue und schwarze sind also nicht identisch und wir kennen somit vier Modificationen:

	Vol.-Gew.	
1) amorph	4·3	roth, löslich
2) zwei und eingliederig krystallisirtes	4·46 bis 4·5	roth, löslich
3) körniges	4·4 bis 4·5	grau, unlöslich
4) blätteriges	4·8	fast schwarz, unlöslich.

Die erste und zweite gehen bei 90° bis 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

L. F. Nilson (1) theilt eine schon früher von O. Petterson (2) zur *Verarbeitung von Selenschlamm* angewandte Methode mit. Nach dieser, welche nach Nilson's Ansicht von allen angegebenen Methoden die zweckmäfsigste, wird das Selen mit Cyankalium in Lösung gebracht. Man bekömmt für 2 Th. verbrauchten Cyankaliums ungefähr 1 Th. Selen und braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit der ziemlich concentrirten Cyankaliumlösung bei 80 bis 100° zu digeriren, bis eben die rothe Farbe desselben in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, bis Chlorwasserstoffsäure keine röthliche Opalisirung mehr hervorbringt, die Flüssigkeit zu filtriren und das Selen durch Salzsäure zu fällen. Das abgeschiedene Selen enthält nur wenig Kupfer und Eisen und möglicherweise auch Spuren von Quecksilber. Es wird davon nach bekannter Art, durch Darstellung von seleniger Säure, Sublimation derselben und Ausfällen mit schwefliger Säure befreit.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1719. — (2) Jahresber. f. 1873, 214.

L. F. Nilson (1) hat eine Untersuchung über *selenigsaure Salze* veröffentlicht. Es wurden dargestellt :

$SeO_3K_2 + x\,H_2O$	Sehr zerfliefsliche Prismen.
SeO_3KH	Sehr hygroskopische Prismen.
$SeO_3KH + SeO_3H_2$	Glänzende Prismen, an der Luft unveränderlich.
$SeO_3Na_2 + 5\,H_2O$	Kleine Nadeln oder grofse vierseitige Prismen.
SeO_3Na_2	Tetragonale Prismen. Entsteht beim Verdunsten der Lösung bei 60°.
SeO_3NaH	Strahlige Prismen, unveränderlich an der Luft.
$SeO_3NaH + SeO_3H_2$	Grofse, an der Luft unveränderliche Prismen.
$SeO_3Li_2 + H_2O$	Seideglänzende Nadeln.
SeO_3LiH	Arragonitähnliche Prismen.
$SeO_3LiH + SeO_3H_2$	Lange, an der Luft unveränderliche Prismen.
$SeO_3(NH_4)_2 + H_2O$	Alkoholische Lösung von SeO_3H_2 mit NH_3 gesättigt. Kleine Prismen, verlieren an der Luft 18 Proc. NH_3.
$2\,SeO_3(NH_4)_2 + SeO_3H_2$	Wässerige Lösung von SeO_3H_2 mit NH_3 gesättigt. Lange zerfliefsliche Prismen.
$SeO_3Ba + H_2O$	Mikroskopische Prismen.
$SeO_3Ba + SeO_2$	Wenig lösliche Prismen. Entstehen aus einer Lösung von $BaCO_3$ in SeO_3H_2 beim Verdunsten bei 60°.
$SeO_3Sr + 3\,H_2O$	Krystallinisches Pulver.
$SeO_3Sr + SeO_3H_2$	Grofse glänzende Prismen.
$SeO_3Ca + 2\,H_2O$	Kleine atlafsglänzende Krystalle. An der Luft verwitternd.
$SeO_3Ca + SeO_2$	Grofse Krystalle, entstehen beim Verdunsten bei 60°.
$SeO_3Ca + SeO_3H_2 + H_2O$	Glänzende Prismen, entstehen beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur.
$SeO_3Mg + 6\,H_2O$	Hexagonale Tafeln oder kurze Prismen, welche bei 100° 5 H_2O verlieren.
$SeO_3Mg,\ SeO_3H_2 + 3\,H_2O$	Krystallinische Masse.
$SeO_3Mn + 2\,H_2O$	Amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.
$SeO_3Ni + 2\,H_2O$	Krystallinisches Pulver.
$SeO_3Ni + SeO_3H_2 + 2\,H_2O$	Vierseitige Prismen.
$SeO_3Ni + SeO_3H_2 + SeO_2$	Kleine Tafeln.
$SeO_3Co + 2\,H_2O$	Amorpher blaurother Niederschlag.
$SeO_3Co + SeO_2$	Kleine rothe Prismen.
SeO_3Cd	Kleine unlösliche Prismen.
$SeO_3Cu + 2\,H_2O$	Kleine bläuliche Prismen.
$SeO_3Cu + SeO_3H_2 + 2\,H_2O$	Bläulich-grünes Pulver.
$(SeO_3)_3Bi_2$	Kleine Nadeln.

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 253.

H. v. Gerichten (1) hat eine Untersuchung über die *Schwefelverbindungen des Selens* veröffentlicht.

A. Hilger (2) bestätigt die Angaben von H. Rose und von Fischer, dafs beim *Lösen von Tellur und von Selen in concentrirter Schwefelsäure zum Theil Oxydation der Metalloïde eintritt.* Beim Erhitzen einer Lösung von Tellur in Schwefelsäure tritt nach kurzer Zeit schweflige Säure auf und es entsteht tellurige Säure, welche sich bei gröfseren Mengen von vorhanden gewesenem Tellur beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Die grüne Farbe der Lösung des Selens in conc. Schwefelsäure verschwindet beim Kochen unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure sofort. Wasser fällt dann kein Selen, wohl aber scheidet Zinnchlorid rothes Selen aus. Eine sehr concentrirte (schwarz-grüne) Lösung von Selen in Schwefelsäure zeigt nur schwierig die Entwicklung von schwefliger Säure, dagegen sofort, wenn neue Mengen von concentrirter Säure zugegossen werden.

H. Schnitzler (3) erhielt aus 6 Pfund *Tellurerz* nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wiederholtes Erhitzen mit Königswasser, Eindampfen der Lösung, Fällen des Goldes mit Eisenvitriol in der Wärme, des Tellurs mit Schwefligsäuregas in der Wärme, Ausziehen des Chlorsilbers aus den Rückständen mit Ammoniak und Reduction mit Zink 128 g reines Gold, 240 g Tellur, 10 g tellurhaltiges Selen und 30 g Silber. Das schwarze pulverige Tellur liefs sich im bedeckten Porcellantiegel bei ganz gelinder Hitze fast ohne Verlust zu einem Regulus von glänzendem Metall schmelzen. Das Tellurerz wird von den österreichischen Bergämtern nach dem Goldgehalte verkauft; derselbe war im obigen Schlich zu etwa 120 g angegeben.

A. Mermet (4) bedient sich zur *Chlorentwicklung in der Kälte* der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk. Letzterer wird mit Wasser zu einem Teig angerührt und ovale nufsgrofse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 26. — (2) Ann. Chem. Pharm. **171**, 211. — (3) Dingl. pol. J. **211**, 484 u. 492. — (4) Bull. soc. chim. [2] **21**, 541.

Stückchen daraus geformt. An der Luft überziehen sich diese mit einer Schicht von kohlens. Kalk und verändern dann ihre Form nicht mehr.

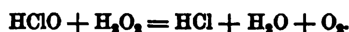
Läfst man, nach W. Spring (1), zu gut abgekühltem *chlorigsaurem Kali Phosphoroxychlorid* tröpfeln, so entweicht ein gelbgrünes Gas, welches durch Wasser oder Kalilauge reichlich absorbirt wird und dabei *unterchlorige Säure* oder unterchlorigs. Kali bildet. Auch Cl_2O_3 über PCl_5 geleitet liefert Cl_2O, oft unter heftiger Explosion.

Nach Th. Fairley (2) entsteht beim Zusatz von *Wasserstoffsuperoxyd* (2·45 Proc. H_2O_2 enthaltend) *zu einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasser unterchlorige Säure* :



$$Cl_2 + H_2O_2 = 2\,HClO.$$

Beim Zusatz von viel Wasserstoffsuperoxyd entsteht gleichzeitig noch Sauerstoff :



$$HClO + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2.$$

Leitet man *ozonisirte Luft* in eine Lösung von *unterchloriger Säure* oder eines Salzes derselben, so entsteht *Ueberchlorsäure* oder das entsprechende Salz derselben. Wasserstoffsuperoxyd ist auf Chlorsäure, Ueberchlorsäure oder deren Salze ohne Einwirkung.

Um *chlorsaure Salze als zartes Mehl zu erhalten*, schlägt A. Gawalovski (3) vor, das betreffende Salz in heifsem Wasser bis zur totalen Sättigung zu lösen und in die Lösung Glasscheiben einzutauchen. So wie selbe herauskommen, überziehen sie sich mit einem zarten Mehl des Salzes, welches mit einer Karte auf einem Bogen bequem abgestreift und gesammelt werden kann.

P. Muir (4) bespricht die *Ueberbromsäure* und deren Salze. Die Ueberbromsäure wird durch Schütteln von Brom mit wässerigen Lösungen von Ueberchlorsäure dargestellt. Das durch

(1) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 1584. — (2) Report of the 44 meeting of the British association for the advancement of science 57 u. 58. — (3) J. pr. Chem. [2] 9, 240. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 324.

Sättigen der freien Säure mit Kali erhaltene *Kaliumsalz* ist isomorph mit dem überjods. und überchlors. Salze. Das *Barytsalz* entsteht beim Vermengen wässeriger Lösungen von Kaliumperbromat und Chlorbaryum auf Zusatz von Alkohol in Krystallen.

P. Carles (1) hat die bei *langem Aufbewahren von Jodtinctur sich bildende Jodwasserstoffsäure bestimmt.* Die Tinctur wurde sehr stark mit Wasser verdünnt, um den gröfsten Theil des Jods auszufällen, das Filtrat mit kohlens. Baryt behandelt und dann das gelöste Jodbaryum bestimmt. Eine zehn Monat alte Jodtinctur ergab so 1·12 Proc. Jodwasserstoffsäure.

A. Bannow (2) bedient sich des rothen Phosphors bei der *Darstellung gasförmiger Jodwasserstoffsäure.* Man läfst auf den rothen Phosphor in einer tubulirten Retorte durch einen Tropftrichter eine Lösung von 2 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1·7 spec. Gew. eintropfen. Die Entwicklung findet anfangs ohne Wärmezufuhr statt. Nachdem alles eingetragen unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmäfsig wählt man die Verhältnisse so, dafs Jod und Phosphor nach der Formel $P_2 . J_5$ auf einander einwirken. Bei zu frühem Erwärmen beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium, dessen Bildung auf diese Weise wohl am bequemsten in einer Vorlesung zur Anschauung zu bringen wäre.

E. Macivor (3) bestätigt die bekannte Thatsache, dafs durch Zusammenschmelzen von *Jod und Schwefel* (2 At. Jod auf 1 At. Schwefel) nur ein mechanisches Gemenge und nicht eine chemische Verbindung entsteht.

J. Thomsen (4) glaubt das Molekül der *Jodsäure* verdoppeln zu müssen, so dafs dieselbe ($J_2O_6H_2$) zweibasisch sein würde. Er stützt sich dabei auf folgende Betrachtungen: 1) Die Chlor- und Bromsäure bildet lösliche und niemals saure Salze, die Mehrzahl der Salze der Jodsäure ist dagegen schwer löslich, mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugs-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 88. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1498. — (3) Chem. News 30, 179. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 112.

weise saure Salze und ihr Anhydrid läfst sich leicht direct durch Erwärmung des Hydrats darstellen. 2) Die Jodsäure krystallisirt rhombisch und ist isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itaconsäure. 3) Während die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren mit der wachsenden Atomzahl abnimmt und ein gleiches bei den Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms der Fall ist, zeigt das Jod in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. 4) Fafst man die Jodsäure als zweibasisch auf, so zeigt ihre Formel eine eigenhümliche Uebereinstimmung mit derjenigen der Ueberjodsäure :


Jodsäure $J.JO_6H_2$,


Ueberjodsäure $H_3.JO_6H_2$,

d. h. es entsteht die Ueberjodsäure durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. Es findet dann das eigenthümliche Verhalten der Ueberjodsäure zu Alkalien seine natürliche Erklärung. Die normalen Salze haben dann die dem Natronsalze $H_3JO_6Na_2$ entsprechende Formel. Es umfafst diese Formel die grofse Gruppe der sogenannten Halbperjodate Rammelsberg's. Durch Substitution der übrigen 3 Wasserstoffatome entsteht dann die grofse Anzahl der sogenannten basischen Salze der Ueberjodsäure. Zu dem gleichen Resultat führt auch die Wärmetönung bei der Neutralisation, indem der Ersatz der ersten zwei Wasserstoffatome die normale Neutralisationswärme der Säure giebt. 5) Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergröfsert sich das Volum des Wassers constant um 60 cbcm für jedes gelöste Molekül oder 228 g Ueberjodsäure. Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, dann ist die Vergröfserung des Wasservolums etwas stärker für die concentrirteren, als für die verdünnten Lösungen; für jede 176 g Jodsäure oder ein Mol. JO_3H variirt die Gröfse von 34 bis 27 cbcm, wenn die Wassermenge um 10 bis 320 Mol. steigt. Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher 1 Mol. Ueberjodsäure entspricht und in der That findet man für die beiden Lösungen :



$H_3JO_6H_2 + 80\,H_2O$,



$JJO_6H_2 + 80\,H_2O$

genau dasselbe Volum 1499·9 und 1500·2 (1).

Kocht man nach E. Lippmann (2) Jod in Gegenwart von heifsem Wasser oder Alkohol, Benzin, Aceton, Chlorkohlenstoff mit überschüssigem Quecksilberoxyd am Rückflufskühler, so geht Umsetzung nach der Gleichung vor sich :



$$6\,HgO + 12\,J = 5\,HgJ_2 + J_2HgO_6.$$

Bei Gegenwart von kaltem Wasser bildet sich dagegen aus Jod und Quecksilberoxyd nicht jods. Salz, sondern das einer anderen, wie es scheint niedrigeren Oxydationsstufe des Jods. — Die jodirende Wirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf aromatische Verbindungen beruht also, wie auch directe Versuche lehrten, auf den Eigenschaften des jods. Quecksilberoxyds.

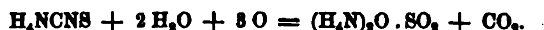
C. Wittstein (3) beobachtete beim *unvollständigen Sättigen von Salpetersäure mit Ammoniak eine rosenrothe Färbung*. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Ammoniak von seiner Darstellung aus Gaswasser her kleine Mengen von *Anilin*, *Toluidin* u. s. w. enthalten habe, welche durch die Oxydation mit Salpetersäure Veranlassung zu einem dem Anilinroth ähnlichen Körper gegeben hätten. Durch unvollständiges Sättigen einer anderen nicht oxydirenden Säure mit Ammoniak konnte die rothe Färbung nicht erhalten werden.

An den Rauchschalen, die gewöhnlich über den Leuchtgasflammen angebracht sind, bildet sich nach einiger Zeit ein Beschlag, welcher unter dem Mikroskop als Aggregat kurzer wasserheller Säulen erscheint. Diese bestehen nach einer Untersuchung von E. Priwoznik (4) aus *neutralem schwefelsaurem Ammoniak* und nicht aus dem sauren Salz, wie Ulex (5) behauptet.

E. Scheitz (6) machte die Beobachtung, dafs beim längeren Liegen von unbrauchbar gewordenen Laming'schen

(1) Siehe diesen Ber. S. 95. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1778. — (3) Dingl. pol. J. **212**, 512. — (4) Dingl. pol. J. **212**, 228. — (5) Schilling's Journal f. Gasbeleuchtung 1870, 587. — (6) Arch. Pharm. [3] **5**, 332.

Massen aus Gasanstalten, wie sie zur Gewinnung von schwefels. Ammoniak gebraucht werden, *dieselben sich erhitzten* und *sogar ins Glühen* geriethen. Hierbei wurden weifse Dämpfe ausgestofsen, welche in einem darüber gehaltenen Becherglase condensirt werden konnten und sich als *schwefligsaures Ammoniak* ergaben. Die Massen enthielten ursprünglich aufser schwefels. Ammoniak noch namhafte Mengen von Rhodanammonium und Scheitz ist der Ansicht, dafs das schwefligs. Ammoniak durch Oxydation und Wasserstoffaufnahme aus dem Rhodanammonium entstanden sei :



$$H_4NCNS + 2H_2O + 3O = (H_4N)_2O.SO_2 + CO_2.$$

Nach F. Kuhlmann (1) wird das *Stickoxyd* bei Gegenwart von Platinschwamm sehr leicht von schwefliger Säure zu *Stickoxydul*, ja sogar *zu freiem Stickstoff* reducirt. Durch Wärme wird die Reduction augenscheinlich gesteigert. Sie findet, wenn schon schwieriger, auch ohne Platinschwamm statt.

A. Tilden (2) hat Versuche angestellt, durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl auf verschiedene Körper *Nitrosoverbindungen* darzustellen. Leitet man die aus Königswasser entwickelten und mit Chlorcalcium getrockneten Gase in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich das saure *Nitrosylsulfat* $NOH.SO_4$, wie Tilden diese Verbindung benennt. Dieselbe bildet lange dünne prismatische Krystalle, welche ganz wie die gewöhnlichen Bleikammerkrystalle aussehen. Sie schmelzen bei 85 bis 87° unter Zersetzung und geben mit trockenem Kochsalz bei gelinder Wärme zuerst Nitrosylchlorid :



$$NOHSO_4 + NaCl = NaHSO_4 + NOCl.$$

Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ströme von Salzsäure. Man kann vermittelst dieser Verbindung sehr leicht vollkommen reines Nitrosylchlorid darstellen und kann hierzu direct mit Königswassergasen vollständig gesättigte concentrirte Schwefelsäure anwenden. Ein Dinitrosylsulfat $(NO)_2SO_4$ darzustellen gelang

(1) Dingl. pol. J. **211**, 24. — (2) Chem. Soc. J. [2] **12**, 680 Chem. News **29**, 183.

nicht. Das *Nitrosylchlorid* bildet ein orangegelbes Gas und condensirt sich in einer Kältemischung zu einer tiefgelben Flüssigkeit, die bei — 8° siedet. Das spec. Gew. des Dampfes ergab sich zu 2·33 bis 2·29 bei 10°, wenn Luft = 1, oder zu 33·5 bis 33·0, wenn H = 1 (ber. 32·75). Die von Gay-Lussac dargestellte Verbindung $NOCl_2$ konnte Tilden aus den Königswassergasen nicht erhalten, Er hält dieselbe für eine Lösung von Chlorgas in Chlornitrosyl. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen sich also nach der Gleichung :



$$HNO_3 + 3\,HCl = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Das von Landolt (1) dargestellte Bromid $NOBr_2$ hält Tilden nicht für eine chemische Verbindung. Durch Einwirkung von NOCl auf Bromkalium entstand nicht NOBr, sondern unter Entweichen von Stickoxyd eine schwere schwarze, dem Brom ähnliche Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde.

L. Carius (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd in der Natur,* unter Berücksichtigung der darüber vorhandenen Literatur, veröffentlicht. Er zeigt zunächst, dafs die sehr verbreitete Meinung, dafs der Stickstoff direct durch Ozon oxydirt werden könne, völlig grundlos ist. Für gewöhnliche Temperatur war dieser Beweis schon früher von Ihm in einer andern Abhandlung (dieser Bericht S. 190) über die Einwirkung von Ozon und Wasser auf einander geführt. Zur Untersuchung dieser fraglichen Oxydation bei höherer Temperatur wurde das ozonisirte Sauerstoffgas mit Stickstoff gemengt unter Anwendung aller nöthigen Vorsichtsmafsregeln, und das Gemisch durch ein auf 120 bis 150°, 160 bis 180° und 180 bis 210° erhitztes Rohr geleitet. Das Ozon war elektrolytisch dargestellt und zur Vermeidung eines auch nur geringen Wasserstoffgehalts zur Elektrolyse statt verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von Kupfersulfat angewandt. Das Ergebnifs bei allen (bei den

(1) Jahresber. f. 1860, 102. — (2) Ann. Chem. Pharm. 174, 31 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1481.

genannten Temperaturen) ausgeführten Versuchen bestand darin, daſs keine Oxydation des Stickstoffs stattfindet, es hatte sich weder salpetrige Säure, Salpetersäure noch Ammoniak gebildet. Eine Temperatur höher als 200° brauchte nicht angewandt zu werden, da über derselben Ozon nicht mehr existenzfähig ist. Die Bildung von Untersalpetersäure neben Ozon bei elektrischer Entladung beruht also nicht auf einer Oxydation des Stickstoffs durch das gebildete Ozon, sondern dieselbe wird direct durch den elektrischen Funken bewirkt. Als eine weitere Quelle der Bildung von salpetrigs. Ammonium wird Verdampfen von Wasser an der Luft angegeben. Besonders wurde diese Bildung von Böttger (1) und von Schönbein (2) hervorgehoben. Bohlig (3) dagegen zeigte durch Versuche, daſs wenn die atmosphärische Luft sorgfältig von salpetrigs. Ammonium befreit wird, der Verdampfungsrückstand oder das Condensationsproduct keine salpetrige Säure und kein Ammoniak enthalten, so daſs also das von Böttger und Schönbein gefundene salpetrigs. Ammonium nicht durch das Verdampfen gebildet wurde, sondern schon in der Luft vorhanden gewesen und nur von dem Wasser aufgenommen sein muſste. Carius hat nun durch eine Reihe anscheinend sehr genau ausgeführter Versuche (in Bezug auf deren Ausführuug wir auf die Abhandlung verweisen müssen) die Resultate Bohlig's (4) durchaus bestätigt, es bildete sich bei keinem der zahlreichen und mehrfach modificirten Versuche auch nur eine Spur salpetrigs. Ammonium. Eine Hauptquelle der Bildung von Oxyden des Stickstoffs ist dagegen die *Oxydation des Ammoniaks durch Ozon*, eine Reaction, welche, wie es scheint, von Baumert (5) aufgefunden ist. Elektrolytisches, 2 bis 3·5 Vol.-Proc. Ozon haltendes Sauerstoffgas tritt nach Carius durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit groſsentheils unverändert hindurch, ja es scheint dabei nicht viel mehr absorbirt zu werden, als von reinem Wasser. Ist die

(1) Jahresber. f. 1861, 153. — (2) Jahresber. f. 1861, 154. — (3) Jahresber. f. 1863, 167. — (4) Jahresber. f. 1853, 313. — (5) Jahresber. f. 1863, 167.

Ammoniaklösung sehr verdünnt (1 : 2500), so erhebt sich mit dem entweichenden Gase über der Flüssigkeit ein dicker weiſser Rauch der Oxydationsproducte mit überschüssigem Ozon; derselbe ist bei etwas concentrirterem Ammoniak überaus stark und erst bei groſser Verdünnung nicht mehr vorhanden. Am vortheilhaftesten ist es 0·02 bis 0·03 g Ammoniak in 50 cbcm, Wasser gelöst anzuwenden; diese werden in ein enges cylindrisches Fläschchen gefüllt, dessen Hals eine 0·06 m lange enge Glasröhre ist, so daſs durch die hohe Flüssigkeitssäule und die in dem langen Halse vorhandenen Wassertropfen die Absorption unterstützt wird; dieſs geschieht auſserdem durch Abkühlen in Eis. Dennoch erfordert ein solcher Versuch einen Strom von reichhaltigem ozonisirtem Sauerstoff (durch 12 bis 16 Bunsen'sche Elemente entwickelt), der 20 bis 30 Stunden andauert, da eben der gröſste Theil des Ozons unverändert durchgeht. Man erhält dann eine Lösung, welche meist noch sehr schwach alkalisch reagirt, zuweilen aber auch neutral, oder selbst schwach sauer. Die Lösung enthält nach vielfachen und genau ausgeführten Versuchen: salpetrige Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd. Danach läſst sich für die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon die Gleichung aufstellen:



$$2\,NH_3 + 4\,O_2 = N(NH_4)O_2 + O_2H_2 + 4\,O_2.$$

Die Bildung des salpeters. Ammoniums kann man sich verschieden erklären: 1) Durch sogleich stattfindende weitere Oxydation des salpetrigs. Salzes durch Ozon, 2) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das salpetrigs. Salz, oder 3) durch die Annahme, daſs die Oxydation des Ammoniaks zum Theil nach folgender Gleichung stattfände:



$$2\,NH_3 + 4\,O_2 = N(NH_4)O_3 + OH_2 + 4\,O_2.$$

Es ist wahrscheinlich, daſs die zweite Annahme zutrifft. — Carius hält es für wahrscheinlich, daſs die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon für die Natur die wichtigste Bildung von salpetrigs. und salpeters. Salz ist. Die durch Thatsachen nachgewiesenen Entstehungsweisen von salpetriger und Salpetersäure in der Natur sind nach Carius' Untersuchungen folgende:

a. *Aus freiem Stickstoff* :

1) Durch elektrische Entladung in Luft.
2) Bei Oxydationserscheinungen anderer Körper in Luft.

b. *Oxydation von Ammoniak* :

1) Durch elektrische Entladung.
2) Bei Gegenwart sogenannter alkalischer Substanzen.
3) Durch Ozon.

Schon Goppelsröder (1) hat übrigens die Thätigkeit des Ozons als Oxydationsmittel des Ammoniaks (wobei salpetrige, Salpetersäure und Wasser entständen) hervorgehoben.

W. Weith und Ad. Weber (2) bestätigen die Angabe von Carius, daſs aus *Wasser und Stickstoff unter keinen Umständen salpetrigsaures Ammoniak* entsteht. Die Versuche wurden nicht mit Luft, sondern mit chemisch reinem Stickstoff angestellt. Trotzdem man dieſs Gas 12 Stunden durch Wasser leitete, wurde keine Spur salpetrige Säure gebildet. Da das Ammoniumnitrit sehr zersetzbar ist, so hätte ein Theil gleich nach seiner Entstehung wieder in Stickstoff und Wasser zerfallen können. Um auch diese Ursache eines etwaigen Verlustes zu vermeiden, wurde das Gas durch reine Natronlauge (aus Na und H_2O bereitet) geleitet, da dann die salpetrige Säure in der Lauge zurückgehalten worden wäre. Auch hier fiel der Versuch negativ aus. Weith und Weber haben dagegen constatirt, daſs *Wasserstoffsuperoxyd* und *Ammoniak* mit einander reichlich *salpetrige Säure* geben.

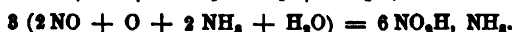
Berthelot (3) hat *festes salpetrigs. Ammoniak* dargestellt und untersucht. Es wurde durch doppelte Zersetzung äquivalenter Mengen von salpetrigs. Baryt und schwefels. Ammoniak und Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Aetzkalk erhalten. Es bildet so eine weiſse krystallinische, sehr zerflieſsliche Masse, welche aber elastisch und zähe ist und an den Wänden der Gefäſse sich ansetzt, ähnlich wie Terpentinmonochlorhydrat. Es reagirt vollkommen neutral und hat genau die Zusammen-

(1) Jahresber. f. 1871, 204. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1745. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 55.

setzung NO_2H, NH_3. Bei gewöhnlicher Wintertemperatur zersetzt es sich nur sehr langsam, im Sommer bedeutend rascher. Beim Erhitzen im Wasserbade auf 60 bis 70° bleibt es anscheinend einige Augenblicke unverändert, detonirt aber dann plötzlich mit Heftigkeit. Es detonirt ebenfalls durch einen Schlag mit dem Hammer. Bei allmählichem Erhitzen auf einem Platinblech verschwindet es im Moment, wirft man es auf ein erhitztes Platinblech so verbrennt es plötzlich mit fahler Flamme. Es kann nicht im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt werden. Eine concentrirte Lösung von salpetrigs. Ammoniak zersetzt sich bei weitem schneller in Stickstoff und Wasser, als das feste Salz, eine solche Lösung schäumt beim Schütteln wie Champagner. Das feste Salz läfst sich auch unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickgas durch Einwirkung von trockenem Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoff auf einander darstellen; die Reaction verläuft in zwei Phasen nach den Gleichungen:



$$2\,NO + O + 2\,NH_3 = N_4 + 3\,H_2O;$$



$$3\,(2\,NO + O + 2\,NH_3 + H_2O) = 6\,NO_2H,\ NH_3.$$

P. Genadius (1) bespricht das *Vorkommen von Nitriten in Pflanzen.* Mit Jodkalium, Stärke und Schwefelsäure trat sofort Bläuung ein durch den Saft von Lactuca sativa, Lycopersicum esculentum, Taraxacum dens leonis, Dalia variabilis, Batata edulis, allmählich und schwach durch den Saft von Solanum pseudo-capsicum, Plantago major, Daucus carota, Solanum tuberosum, gar nicht durch den Saft von Asparagus officinalis, Rheum rhapsonticum, Vitis labrusea, Canabis sativa, Zea mays. Die Bläuung tritt nur durch den frischen Saft ein, nicht durch den einige Minuten alten, wohl aber durch solchen, der 24 Stunden alt ist.

L. Henry (2) hat gefunden, dafs durch *Einwirkung von flüssiger Untersalpetersäure* auf *Alkoholjodide* unter Abscheidung von Jod die entsprechenden *Nitrate* entstehen. Aus Amyljodid entstand so bei 147 bis 150° siedendes Amylnitrat, aus Aethyljodid

(1) Am. Chemist **5**, 7. — (2) Bull. de l'Acad. R. de Belgique [2] **38**, 1.

bei 83 bis 85° siedendes Aethylnitrat. Dieses Verhalten bestätigt die Ansicht, dafs die flüssige Untersalpetersäure die Constitution $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\}O$ besitzt und ist schwer mit der Formel NO_2-NO_2 in Einklang zu bringen.

E. Luck (1) hat eine *Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphors. Magnesia* $2(PO_4MgH) + NO_2$ dargestellt. Pyrophosphors. Magnesia wird in Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. gelöst, die Lösung längere Zeit zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure nahe der Siedehitze gehalten, die Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne verdampft und der weifse gummöse, gesprungene saure Rückstand gröblich zerrieben längere Zeit etwas stärker erhitzt, bis er rostbraun geworden ist und keine sauren Dämpfe mehr weggehen. Letztere Operation wird am besten im Paraffinbade vorgenommen. So dargestellt erscheint die Verbindung als ein krystallinisches Pulver von bei gewöhnlicher Temperatur weifsgelber, bei höherer Temperatur rostbrauner Farbe, welche letztere Farbe beim Erkalten schnell wieder in weifsgelb übergeht. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser und Untersalpetersäure und es hinterbleibt pyrophosphors. Magnesia.

Berthelot (2) hat das Verfahren von R. Weber (3) zur *Darstellung von Salpetersäureanhydrid* aus Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid etwas modificirt. Man trägt in Salpetersäurehydrat NO_3H, welches mit Eis und Kochsalz gekühlt ist, etwas mehr als das gleiche Gewicht Phosphorsäureanhydrid in kleinen Antheilen mit der Vorsicht ein, dafs die Temperatur der Salpetersäure niemals 0° übersteigt und bringt dann die dicke Masse in eine weite Retorte durch den Tubulus derselben ein. Man destillirt nun mit äufserster Langsamkeit und kühlt die Retorte sofort, wenn die Masse übersteigen will. Es geht dann das Salpetersäureanhydrid ganz rein über und condensirt sich in der Vorlage zu grofsen völlig weifsen Krystallen. Gegen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 255. — (2) Bull. soc. chim. [2] 21, 53. — (3) Jahresber. f. 1872, 194.

Ende der Destillation geht etwas Flüssigkeit, W e b e r's Hydrat $2N_2O_5 + H_2O$ über. B e r t h e l o t erhielt so aus 150 g Salpetersäurehydrat 80 g krystallisirtes Anhydrid. Man kann dasselbe in mit Stöpsel verschlossenen Flaschen, welche man unter eine Glocke neben Schwefelsäure stellt, aufbewahren. Es wird durch das Licht sehr schnell in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt.

A. P e a k e (1) hat die schon längst bekannte Thatsache, *dafs Salpetersäure durch das Licht zersetzt wird*, von neuem mitgetheilt.

A. G u y a r d (2) bespricht die *Theorie der Salpeterbildung* zu Peru.

B e r t h e l o t (3) hat gelegentlich Seiner (4) Untersuchung über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs *die Beständigkeit und reciproken Umsetzungen dieser Oxyde* studirt. Die *Untersalpetersäure* besitzt eine grofse Beständigkeit, auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 500° während einer Stunde erlitt sie keine Zersetzung. Auf Sauerstoff übt sie bei gewöhnlicher Temperatur und auf Stickstoff bei Glühhitze keine Wirkung aus. Durch elektrische Funken wird sie indefs allmählich in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Vereinigen sich Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von conc. Kalilauge oder Barytwasser, so entsteht, wenn für genügende Absorption gesorgt ist, zuerst immer *salpetrige Säure*. Wird aber die salpetrige Säure nicht rasch absorbirt, so tritt auch Untersalpetersäure auf, die salpetrige Säure existirt im Gaszustande also nur unter gleichzeitiger Gegenwart ihrer Zersetzungsproducte. Das unter dem Namen salpetrige Dämpfe bekannte Gasgemenge hat eine ähnliche Zusammensetzung. Auch die flüssige salpetrige Säure enthält immer — die reinste etwa $^1/_8$ — Untersalpetersäure. Bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff bildet das *Stickoxyd* erst salpetrige Säure und dann Untersalpetersäure. Ist

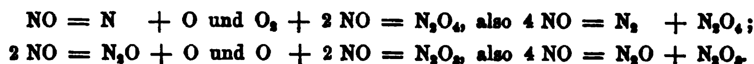
(1) Chem. News **29**. 268. — (2) Compt. rend. **78**, 1861; Monit. scientif. [3] **4**, 718. — (3) Compt. rend. **77**, 1448; Bull. soc. chim. [2] **21**, 99; Chem. Centr. 1874, 82. — (4) Dieser Bericht S. 112.

hierbei NO_3 (alte Formel) = 2 Vol., so findet bei der letzteren Reaction, abweichend von allen bis jetzt beobachteten Fällen, eine Ausdehnung im Verhältnifs von 3 auf 4 Volum statt. — Berthelot hat weiter die Zersetzungstemperatur des *Stickoxyduls* in Sauerstoff und Stickstoff erforscht. Im zugeschmolzenen böhmischen Glasrohr etwa eine halbe Stunde lang auf 520° erhitzt, findet sich kaum 1·5 Proc. zersetzt, ohne dafs dabei ein höheres Oxyd sich bildet. Mit Sauerstoff gemengt und in einer geschlossenen Röhre zur Rothgluth erhitzt entstehen ebenfalls keine höheren Oxyde. Durch den elektrischen Funken werden dagegen sofort salpetrige Dämpfe gebildet :



$$N_2O = N_2 + O, \quad 4\,N_2O = N_2O_4 + 3\,N_2.$$

Oxydirende Wirkungen übt das Stickoxydul in der Kälte nicht aus und es wird weder von wässeriger noch alkoholischer Kalilauge absorbirt, noch zersetzt. Das *Stickoxyd* erleidet in geschlossenen Röhren auf 520° erhitzt eine beginnende Zersetzung. Nach einer halben Stunde ist das anfängliche Volum um etwa ¹/₄ vermehrt. Die Zersetzung erfolgt nach den Gleichungen :



$$NO = N + O \text{ und } O_2 + 2\,NO = N_2O_4, \text{ also } 4\,NO = N_2 + N_2O_4;$$
$$2\,NO = N_2O + O \text{ und } O + 2\,NO = N_2O_3, \text{ also } 4\,NO = N_2O + N_2O_3.$$

Durch den elektrischen Funken erhält man ähnliche Resultate. Das Stickoxyd ist also unter gewöhnlichen Bedingungen weniger beständig als das Stickoxydul. Kohle, Schwefel, Phosphor fahren dennoch in Stickoxydul leichter zu brennen fort, weil einestheils das Stickoxyd bei gleichem Volum nicht mehr Sauerstoff als das Stickoxydul enthält und weil andererseits dieser Sauerstoff seiner Totalität nach für die Unterhaltung von Verbrennungen erst bei einer viel höheren Temperatur disponibel wird, indem das Stickoxyd sich zum gröfseren Theile in Untersalpetersäure verwandelt, welche weit beständiger als Stickoxydul ist.

Braham und Gateshouse (1) glauben, dafs die Zer-

(1) Instit. 1874, 421; Report of the British Association (2. Abth.) 56.

setzung der Salpetersäure in der Wärme nach der Gleichung erfolgt :



$$8\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 4\,H_2O + N_2O + N_2 + O_{11}.$$

Ganz reine und wasserfreie Salpetersäure soll sich gar nicht zersetzen (?), sondern nur solche, welche salpetrige Säure enthält.

W. Douglas Herman (1) hat auf folgende einfache Weise *Phosphorkrystalle* dargestellt. Ein Stück Phosphor wurde in eine Glasröhre gelegt, nahe dem einen Ende, die Luft mit der Sprengel'schen Pumpe ausgezogen und dann die Röhre zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt. In einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen der Röhre, sah man eine Anzahl glänzender Punkte an den Wänden der Röhre und in zwei oder drei Tagen wurden deutliche Krystalle sichtbar. In einem Monat oder sechs Wochen erreichten sie einen Durchmesser von 3 bis 5 mm. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, mit prächtigem Diamantglanz und starkem Reflexionsvermögen, werden aber am Licht gelb und undurchsichtig. Durch Erhitzen von Phosphor in einem indifferenten Gase wurden schon früher Phosphorkrystalle von Mitscherlich (2) und von Blondlot (3) erhalten und G. Whewell (4) will dieselben auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten haben, als Er Phosphor in eine mit Stickgas gefüllte Röhre einschloſs, ihn schmolz und durch Schütteln demselben eine gröſsere Oberfläche gab. Nach einigen Tagen waren Phosphorkrystalle zu bemerken.

W. Story-Maskelyne (5) hat einen von Herman dargestellten Phosphorkrystall *krystallographisch bestimmt*. Der Krystall war von der Gröſse eines Hirsekorns oder ein wenig gröſser und an einem Platindraht befestigt in der Axe einer dünnen Glasröhre eingeschlossen. Er müſste, wenn vollständig, 194 oder vielleicht 218 Flächen dargeboten haben. Im Glanz

(1) Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873, 128. — (2) Jahresber. f. 1855, 300. — (3) Jahresber. f. 1866, 112. — (4) Chem. News **28**, 168. Vgl. Douglas Herman, Chem. News **28**, 194 u. G. Whewell, Chem. News **28**, 205. — (5) Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873, 128.

kam der Krystall den best geschliffenen Diamanten gleich, im Brechungsvermögen schien er diesen zu übertreffen. Die für die Messung am geeignetsten Zonen waren [010 . 001] [010 . 102] [110 . 001] und [110 . 011], das heifst Würfel zu Würfel; Würfel zu Tetrakishexaëder; Dodekaëder zu Würfel; Dodekaëder zu Dodekaëder. Die Dodekaëderflächen waren die am meisten entwickelten, demnächst die des Octaëders. Aufserdem wurden noch die Flächen der Tetrakisoctaëders (421) und des Ikositetraëders (311) beobachtet.

Geifsler (1) hat gefunden, dafs *gewöhnlicher Phosphor durch Elektricität in amorphen Phosphor* übergeführt werden kann. Der einfachste hierzu verwandte Apparat ist eine evacuirte Glasröhre von etwa 35 cm Länge und 2 cm im Durchmesser, an deren Ende die Leitungsdrähte in besonderen Ansätzen angeschmolzen waren, so dafs dieselben beim Versuche mindestens 45 cm von einander abstanden. Die Röhre war mit Phosphordämpfen von sehr geringer Spannung erfüllt. Nach dem Versuche waren ihre Wände mit einer bräunlich-rothen bis ins goldgelbe spielenden dünnen Schicht von amorphem Phosphor überzogen, die an vielen Stellen die Farben dünner Körper zeigte. Durch einen anderen sehr künstlich ausgeführten Apparat zeigte Geifsler, dafs auch schon durch die inducirende Wirkung des Stromes der gewöhnliche Phosphor in den amorphen übergeführt wird.

A. Postans (2) bespricht den *amorphen Phosphor* und G. Polk (3) die *Hypophosphite* in pharmaceutischer Hinsicht.

E. Ritter (4) giebt an, dafs der *schwarze Phosphor* von Thénard seine Farbe einer Beimischung von Phosphorarsen verdanke. Aus reinem Phosphor konnte Ritter auch nach noch so oft wiederholten Destillationen keinen schwarzen Phosphor erhalten, wohl aber wenn Er ihn unter einer Lösung von arseniger oder Arsensäure schmolz und einige Zeit mit der Lö-

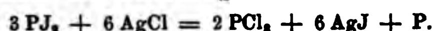
(1) Pogg. Ann. **152**, 171. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 368. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 425. — (4) Compt. rend. **78**, 192.

sung in Berührung liefs. Behandelt man den schwarzen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff, so hinterbleibt das Phosphorarsen als glänzend schwarzes Pulver von nahezu der Zusammensetzung As_2P.

B l o n d l o t (1) konnte jedoch nach R i t t e r's Methode keinen schwarzen Phosphor erhalten und bleibt bei Seiner früheren Behauptung (2), dafs derselbe sich nur durch Destillation mit Quecksilber bilde. Wahrscheinlich habe R i t t e r's Phosphor sehr kleine Mengen Quecksilber enthalten.

P. T h é n a r d (3) ist der Ansicht, dafs die Färbung des schwarzen Phosphors durch eine geringe Menge von amorphem Phosphor bedingt sei.

A. G a u t i e r (4) hat *Chlorsilber auf Zweifach-Jodphosphor* PJ_2 *einwirken lasssen* in der Hoffnung, so PCl_2 zu erhalten. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich, es bildet sich aber nicht PCl_2, sondern Phosphorchlorür und freier (gewöhnlicher) Phosphor, gemäfs der Gleichung :



$$3\,PJ_2 + 6\,AgCl = 2\,PCl_3 + 6\,AgJ + P.$$

E. M a c i v o r (5) reinigt das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentabromid erhaltene *Phosphorsulfobromid* durch Waschen mit Wasser und Abpressen mit Filtrirpapier. Seine Beobachtungen über diese Substanz enthalten nichts Neues.

Die Abhandlung von C. N. P a h l (6) über *pyrophosphors. Salze* ist jetzt ausführlich (7) erschienen. Als neu dargestellte Verbindungen werden noch einige saure Salze beschrieben, nämlich das Kalksalz $2CaO, P_2O_5 + 2H_2O, P_2O_5 + 4aq.$ und die entsprechenden von Mangan, Zink und Kupfer.

C. Z i m m e r m a n n (8) hat eine Untersuchung über die *Constitution des Phosphorigsäureäthyläthers* und *der phosphorigen Säure* veröffentlicht. Hat ersterer die Constitution

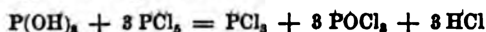
(1) Compt. rend. 78, 1130. — (2) Jahresber. f. 1870, 278. — (3) Compt. rend. 78, 1131. — (4) Compt. rend. 78, 286. — (5) Chem. News 29, 116. — (6) Jahresber. f. 1873, 229. — (7) Oefvers. af Vet. Aks. Forhandl. 1873, Nr. 7, 29. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 289.

$OPC_2H_5(OC_2H_5)_2$, so mufs er durch Verseifung und energische Oxydation in Salze der Aethylphosphinsäure, resp. diese Säure selbst übergehen und darf durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert werden. Bei der Verseifung wird das Triäthylphosphit sehr schnell in gewöhnliche phosphorige Salze verwandelt und bei der Oxydation durch Salpetersäure wurde keine Spur Aethylphosphinsäure gewonnen. Endlich wurde der Phosphorigsäureäthyläther durch mehr als zweimonatliches Verweilen in einer reinen und trockenen Sauerstoffatmosphäre vollkommen glatt in den Phosphorsäureäther übergeführt. Schliefslich wurde noch der Versuch gemacht, ein dreibasisches Alkalisalz der phosphorigen Säure darzustellen. Es wurde dazu chemisch reine phosphorige Säure mit so viel reinem Natriumhydrat versetzt, als der Formel $Na_2HPO_3 + NaOH$ entspricht und darauf mit viel absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein zäher Syrup am Boden aus, während der Alkohol eine stark alkalische Reaction annahm. Der zähe Niederschlag wurde öfters mit absolutem Alkohol durchgearbeitet, bis letzterer kaum mehr merklich alkalisch wurde. Versuche, den Syrup im Vacuum wenigstens nach langer Zeit zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl, so dafs auf eine vollständige Analyse des Salzes verzichtet werden mufste. Eine Phosphor- und Natriumbestimmung ergab die Verhältnisse $P : Na = 1 : 2{\cdot}87$ und $= 1 : 3{\cdot}01$. Das Salz reagirte stark alkalisch und reducirte massenhaft Silber aus seinen Lösungen. Zimmermann glaubt danach es nicht bezweifeln zu dürfen, dafs ein dreibasisches Natriumsalz der phosphorigen Säure existirt, welches nur noch weniger beständig ist, als dreibasische Alkaliphosphate.

A. Michaelis und J. Ananoff (1) haben dagegen festgestellt, dafs der *phosphorigen Säure* die Constitution $HPO(OH)_2$ zukommt. Geuther hatte früher (2) auf phosphorige Säure Phorsphorpentachlorid einwirken lassen und dadurch unter Entweichen von Salzsäure Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür

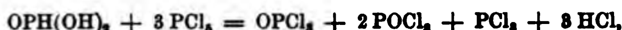
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1688. — (2) Jahresber. f. 1873, 226.

erhalten. Dieser Versuch war aber nicht für die Constitution der phosphorigen Säure entscheidend, da die Einwirkung nach den Gleichungen erfolgen konnte :



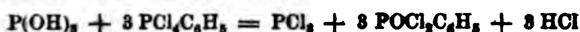
$$P(OH)_3 + 3\,PCl_5 = PCl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,HCl$$

oder



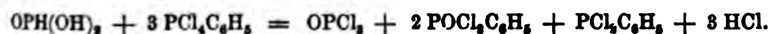
$$OPH(OH)_2 + 3\,PCl_5 = OPCl_3 + 2\,POCl_3 + PCl_3 + 3\,HCl,$$

d. h. es konnte das Phosphorchlorür entweder aus der phosphorigen Säure oder durch Reduction des Phosphorpentachlorids entstehen. A. Michaelis und J. Ananoff haben nun das von Michaelis (1) dargestellte Phosphenyltetrachlorid $PCl_4(C_6H_5)$ auf phosphorige Säure einwirken lassen. Hier konnte die Reaction nach den zwei Gleichungen verlaufen :



$$P(OH)_3 + 3\,PCl_4C_6H_5 = PCl_3 + 3\,POCl_2C_6H_5 + 3\,HCl$$

oder



$$OPH(OH)_2 + 3\,PCl_4C_6H_5 = OPCl_3 + 2\,POCl_2C_6H_5 + PCl_2C_6H_5 + 3\,HCl.$$

Es war also hier die Bildung von Phosphorchlorür oder von Phosphoroxychlorid entscheidend. Der Versuch ergab, dafs bei dieser Einwirkung keine Spur von Phosphorchlorür, dagegen die berechnete Menge Phosphoroxychlorid und aufserdem, wie die Gleichung verlangt, Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid entstehen. Mithin ist die phosphorige Säure $OPH(OH)_2$.

J. Thomsen (2) hat die bis jetzt nur als dicke Flüssigkeit bekannnte *unterphosphorige Säure* im krystallisirten Zustand erhalten. 285 g oder 1 Mol. reiner unterphosphorigs. Baryt $Ba(PO_2H_2)_2 + H_2O$ werden in etwa 5 l Wasser gelöst und mit 1 Mol. oder 98 g SO_4H_2, welche vorher mit ihrem 3 bis 4 fachen Gewicht Wasser verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher concentrirter Säure wird man ungefähr 101·5 g brauchen. Man schüttelt die Flüssigkeit gut, läfst zur Vermeidung der sehr mühsamen Filtration klar absetzen und zieht die Flüssigkeit mit einem Heber ab. Dieselbe wird nun rasch in Porcellanschalen auf $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volums eingedampft und dann in

(1) Jahresber. f. 1873, 826. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 994.

einer Platinschale mit eingesenktem Thermometer weiter concentrirt. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedenkt sein mufs, ohne den Boden des Gefäfses zu berühren, ist es zweckmäfsig, mit nicht geringeren Quantitäten als 200 g Barytsalz zu arbeiten, da sonst die concentrirte Säure ein zu kleines Volum einnimmt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drahtnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefäfses gleichförmig vertheile. Wenn das Thermometer bis 10·5° gestiegen, filtrirt man die Flüssigkeit von etwas eines ausgeschiedenen dunklen Körpers (Arsen ?) und etwas Barytsalz ab und concentrirt das farblose Filtrat, ohne dafs es siedet, bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist. Hier läfst man sie eine Viertelstunde constant und erhöht sie dann allmählich auf 130°, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fliefst nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch nach Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas ab, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar auf 138° bringen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Minuten auf 130° erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt und in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäfs gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden, ist die Säure nun genau das Hydrat PO_2H_3; die Analyse ergiebt über 98 Proc. unterphosphorige Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäfs bis einige Grade unter 0° ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist und läfst alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weifsen, in grofsen Blättern krystallisirten Masse. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 17·4°. Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmählich, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäfs in kaltes Wasser stellt. Die Säure zeigt eben so wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art das Phänomen der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet

zahlreiche Krystalle ab, wenn man einige schon fertig gebildete Krystalle der Säure in die abgekühlte Flüssigkeit hineinwirft.

M. Salzmann (1) hat einige Analysen von *Phospham* ausgeführt. In einem 1 m langen und etwa 2·5 cm weiten Glasrohr wurde scharf getrocknetes Ammoniak über mäſsig erhitztes Phosphorpentachlorid geleitet, bis keine Salmiaknebel mehr auftraten. Während der Operation, welche bei Anwendung von 30 g PCl_5 etwa eine Stunde dauerte, wurde die Masse öfters mit einem Glasstab durchrührt. Nach beendigter Reaction wurde die Masse in Wasser aufgeschlämmt, filtrirt und zwei Wochen lang mit heiſsem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wurde; dann wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure, dann mit Kalilauge mehrere Tage digerirt, nochmals mit heiſsem Wasser gewaschen und schlieſslich noch mit Aether geschüttelt, um etwa vorhandenen Chlorphosphorstickstoff zu lösen, endlich scharf getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1 Proc. des angewandten Pentachlorids. Das erhaltene Product, ein weiſses amorphes leichtes Pulver von den bekannten Eigenschaften des Phosphams, gab bei der Analyse keine ganz übereinstimmenden Zahlen, welche annähernd der Formel $H_4P_3N_3$ entsprachen.

G. Christel (2) macht darauf aufmerksam, daſs ein unter dem Namen „Rothes Anilin-Glanz-Papier" zum Tektiren von Arzneiflaschen im Handel vorkommendes Papier *stark arsenhaltig* (weil mit unreinem Anilinroth gefärbt) ist. Ein Bogen enthielt 0·122 g As_2O_5, also ein Rìes 60 g Arsensäure.

Seit kurzer Zeit ersetzen, nach W. F. Gintl (3), namentlich elsäſser und englische Fabrikanten in der Zeugdruckerei das theure Albumin theilweise durch *Glycerinarsenik* und essigs. Thonerde. Die so fabricirten Gewebe enthalten in 1 m 2 bis 3 g arsenige Säure als arsenigs. Thonerde und geben durch einfaches Einlegen in Wasser schon eine deutlich nachweisbare Menge von arsenigs. Salz ab.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 494. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 131. — (3) Dingl. pol. J. **214**, 425.

N. P. Hamberg (1) hat durch ausgedehnte und genaue Untersuchungen die Angabe von H. Fleck (2), dafs die Luft von Zimmern, in welchen sich mit arsenhaltiger Farbe gefärbte Tapeten befinden, *Arsenwasserstoff* enthält, bestätigt.

E. Macivor (3) beschreibt das Seiner Angabe nach neue, in Wirklichkeit aber schon längst bekannte *Arsentrifluorid*.

M. Wegner (4) hat die von S. Zinno (5) beschriebene *Jodarsensäure* nicht erhalten können. Durch Einwirkung von Jod auf eine verdünnte Lösung von arseniger Säure bildete sich stets nur Arsensäure und Jodwasserstoffsäure. In concentrirter Lösung setzen sich dagegen Jodwasserstoffsäure und Arsensäure wieder um unter Regenerirung von Jod und arseniger Säure.

H. v. Gerichten (6) hat ein *Arsensulfoselenür* As_2SeS_2 und ein *Arsenselenosulfür* As_2SSe_2 durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile genau in den betreffenden Verhältnissen dargestellt. Das Arsensulfoselenür stellt geschmolzen eine rothe, durchsichtige, vollständig homogene Masse dar, mit stark glänzendem, tiefschwarzem Bruch. Es löst sich als feines Pulver in der Kälte sehr leicht und vollständig in Ammoniumhydrosulfid, indem es der Lösung eine dunkelbraunrothe Färbung ertheilt. Nach zweitägigem Stehen hat sich alles Selen aus der Verbindung als solches abgeschieden. In kohlens. Ammoniak löst es sich mit Hinterlassung von wenig Selen. Das Arsenselenosulfür bildet eine undurchsichtige, anscheinend vollständig krystallinische Masse, bei der Destillation geht sie unverändert über und löst sich etwas schwerer in Ammoniumhydrosulfid als die vorige Verbindung mit schön tiefgelber Farbe, unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Eine dem ersten Producte ähnliche *Antimonverbindung* wurde auf nassem Wege durch Fällung mit der Lösung von SeS_2 in Kalihydrat erhalten.

E. Macivor (7) hat das schon bekannte *Antimontribromid*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 81. — (2) Jahresber. f. 1873, 282. — (3) Chem. News **30**, 169; vgl. Chem. News **30**, 226. — (4) Ann. Chem. Pharm. **174**, 129. — (5) Jahresber. f. 1873, 282. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 29. — (7) Chem. News **29**, 179.

beschrieben. Wird dasselbe mit kaltem Wasser zersetzt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, so hinterbleibt das *Oxybromid* $Sb_4O_5Br_2$. Der Niederschlag durch Zersetzung des Bromids mit kochendem Wasser hat die Zusammensetzung $10\,Sb_4O_5Br_2 + SbBr_3$. Zieht man denselben mit Schwefelkohlenstoff aus, so hinterbleibt ebenfalls $Sb_4O_5Br_2$. Bei 300° zerfällt diefs Oxybromid in Antimontribromid und antimonige Säure. Die Mittheilungen Macivor's (1) über *Antimonjodid* enthalten nichts Neues.

Bei der *Darstellung des Borchlorids* bedient man sich, nach H. Schnitzler (2), sehr zweckmäfsig zur Condensation eines etwa 6 Zoll langen und 1·5 Zoll weiten Rohres, welches so geneigt ist, dafs der Ablauf des Chlorbors dem Chlorstrom entgegen ist. Das Rohr wird in einer Holzrinne mit Schnee und concentrirter Salzsäure auf etwa — 10° abgekühlt.

A. Atterberg (3) hat eine Abhandlung über die *Borsäure und deren Salze* veröffentlicht. Wird Borsäure BoO_3H_3 eine Woche lang auf 100° erhitzt, so bildet sich das Hydrat $2\,Bo_2O_3, H_2O$ und eben so lange auf 140° das Hydrat $3\,Bo_2O_3, H_2O$. Bei einer höheren Temperatur spaltet sich das Hydrat in Anhydrid und Wasser. Von Salzen werden beschrieben :

$Bo_2O_3, K_2O + 3\,H_2O$	mikroskopische Nadeln.
$2\,Bo_2O_3, K_2O + 4\,H_2O$	hexagonale oder klinorhombische Prismen.
$2\,Bo_2O_3, K_2O + 5^1/_2\,H_2O$	grofse hexagonale Prismen.
$2\,Bo_2O_3, K_2O + 6\,H_2O$	kurze klinorhombische Prismen.
$5\,Bo_2O_3, K_2O + 8\,H_2O$	rhombische Octaëder.
$Bo_2O_3, Na_2O + 4^1/_2\,H_2O$	verlängerte Prismen.
$Bo_2O_3, Na_2O + 5^1/_2\,H_2O$	Büschel von verlängerten Prismen.
$Bo_2O_3, Na_2O + 8\,H_2O$.	
$5\,Bo_2O_3, Na_2O + 10\,H_2O$ (?).	
$5\,Bo_2O_3(NH_4)_2O + 8\,H_2O$.	
$Bo_2O_3, BaO + 2\,H_2O$	krystallinisches Pulver.
$Bo_2O_3, BaO + 4\,H_2O$.	
$3\,Bo_2O_3, 2\,BaO + 6\,H_2O$.	
$3\,Bo_2O_3, BaO + 6\,H_2O$ (?).	

(1) Chem. News **29**, 255. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 485. — (3) Bull. soc. chim. [2] **22**, 350.

R. Benedikt (1) hat *über einige Salze der Borsäure* berichtet. Das von Berzelius durch Glühen von Borax mit kohlens. Natron erhaltene einbasische Salz $BoNaO_2 + 4H_2O$, läfst sich einfacher durch Kochen des Gemisches von Lösungen äquivalenter Mengen von Borax und reinem Aetznatron und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz erhalten. Beim Stehen über Schwefelsäure schiefsen dann nach einigen Tagen sehr grofse, prächtig ausgebildete, oft mehr als zolllange Krystalle an, oder man erhält doch solche, wenn man das Product der ersten, vielleicht etwas verworrenen Krystallisation neuerdings umkrystallisirt. Das Salz wird zwar an der Luft matt, ohne sich jedoch, wie Berzelius angiebt, zu beschlagen. Nach Hahn (2), welcher das Salz früher krystallographisch bestimmt hat, gehört es zum monoklinen System. Nach neueren Messungen von Ditscheiner gehört jedoch das von Benedikt dargestellte Salz zum triklinen System und hat die Flächen 001, 100, 111, $\bar{1}11$, 110, $\bar{1}10$. Da Hahn angiebt, dafs das von Ihm gemessene Salz isomorph mit dem octaëdrischen Borax $Bo_4O_7Na_2 + 5H_2O$ sei, so wäre es möglich, dafs Er wirklich nur das letztere Salz in Händen gehabt hat. — Läfst man bei der beschriebenen Darstellung des Salzes das Natronhydrat in grofsem Ueberschufs sein und verfährt im Uebrigen wie früher, so bilden sich schöne lange Nadeln, die nach dem Abgiefsen der Mutterlauge mit Wasser rasch abgespült und auf einer porösen, unter die Luftpumpe gebrachten Platte getrocknet nur so lange glänzend bleiben, als sie vor dem Luftzutritte geschützt sind. Die Analyse ergab die Formel $BoNaO_2 + 2H_2O$. Dasselbe Salz entsteht beim Schmelzen des Salzes $BoNaO_2 + 4H_2O$ in seinem Krystallwasser. Nach Berzelius entsteht so ein Salz $BoNaO_2 + 3H_2O$. Durch Schmelzen äquivalenter Mengen eines dieser Natronsalze mit Chlorbaryum in einem Platintiegel und Auslaugen der erhaltenen Schmelze entsteht ein Salz, dessen Baryumbestimmung zu der Formel Bo_2BaO_4 führte. In ganz der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 700. — (2) Jahresber. f. 1859, 128.

selben Weise lassen sich die *Calcium-* und *Strontiumverbindungen* herstellen. Schmilzt man eins der Natronsalze mit der nach der Gleichung : $BoNaO_2 + 2NaOH = BoNa_3O_3 + H_2O$ erforderlichen Menge Natriumhydrat zusammen, so entsteht unter stürmischer Wasserabgabe beim Erkalten ein schöner blätteriger harter Krystallkuchen, der aber beim Lösen in Wasser nur wieder $BoNaO_2 + 2H_2O$ liefert.

D. Gernez (1) hat gefunden, dafs eine sehr concentrirte übersättigte Lösung von *Borax* (von etwa 12°) (z. B. 2 Th. Wasser, 1·5 Th. Borax), welche vor hinfallenden staubförmigen Borax geschützt ist, *oktaëdrischen Borax* ausscheidet. Berührt man die überstehende Lösung mit einem Krystall von prismatischem Borax, so scheidet sich sofort von diesem aus. Eben so bilden sich in einer Lösung von Borax beim Verdampfen unter der Luftpumpe octaëdrische Krystalle.

Nach A. Basarow (2) existirt die von Gay-Lussac und Thénard dargestellte und von J. Davy und Berzelius untersuchte *Fluorborsäure* nicht. Sättigt man Wasser mit Fluorborgas und unterwirft die Flüssigkeit der fractionirten Destillation in einer Platinretorte im Oelbad, so gehen bei verschiedenen Temperaturen Producte von verschiedenem specifischem Gewicht und verschiedener Zusammensetzung über. 1 cbcm Wasser absorbirt bei 0° und 762 mm Druck 1057 cbcm *Fluorbor*.

A. Basarow (3) hat auch die *fluorbors. Salze* untersucht. Das von Berzelius beschriebene *Natronsalz* $NaBoO_2$, $3NaFl + 4H_2O$ zerfiel bei der fractionirten Krystallisation in Fluornatrium und Gemenge von Fluornatrium, neutralem bors. Natron und Borax. Aufserdem blieb noch eine in Wasser unlösliche gelatinös durchscheinende Masse zurück, welche sich beim Trocknen in ein weifses Krystallpulver verwandelte. Auch ein *Silbersalz* darzustellen gelang nicht. Eine Lösung von $NaBoO_2 + 3NaFl$ giebt mit $AgNO_3$ ganz die Reactionen der bors.

(1) Instit. 1874, 5 u. 65; Monit. scientif. [3] **4**, 1011; Compt. rend. **78**, 68. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 8; Compt. rend. **78**, 1698 und **79**, 483. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1121.

Salze, d. h. einen theils weifsen, theils braunen Niederschlag, bors. Silber und Silberoxyd. Auch die Darstellung eines *Aethers* war erfolglos. B a s a r o w schliefst daraus, dafs weder die Fluorborsäure noch ihre Salze existiren.

F. M o n i e r (1) hat einige Beobachtungen über die *Härte der Zuckerkohle* mitgetheilt.

G. G u s t a v s o n (2) hat beim Zusammenbringen von Vierfach-Chlorkohlenstoff CCl_4, der mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt war, und einer gesättigten Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff rothe Krystalle erhalten, *die Jod und Kohlenstoff* enthalten. Die Jodbestimmung gab Zahlen, die vollständg mit dem Procentgehalt an Jod im Jodkohlenstoff CJ_4 übereinstimmen. Beim Kochen des Jodkohlenstoffs mit Wasser bildet sich Jodoform.

E. S h e p h e r d (3) bestreitet die Richtigkeit der Angabe H o r s f o r d 's (4), dafs *Kohlensäure durch Eisenoxydulphosphat* im Sonnenlicht *zu Kohlenoxyd* reducirt werde.

Ch. A. C a m e r o n (5) hat den *Kohlensäuregehalt der Luft* von Kanalschiffen (Canal boats) bestimmt. 1) Kajüte von 183³/₄ Kubikfufs Inhalt, drei Bewohner, jeder im Besitz von 61¹/₄ Kubikfufs, keine Fenster oder Ventilatoren, nur für den letzteren ein 4 Quadratfufs grofses Gatter. Höhe der Kajüte 8 Fufs 9 Zoll; eiserner Ofen mit Torfheizung. Kohlensäuregehalt 0·34 Proc. 2) Kajüte von 400 Kubikfufs Inhalt, 4 Fufs 3 Zoll hoch. Eiserner Ofen mit Torfheizung, drei Bewohner, von welchen aber zwei die Nacht vor der Untersuchung abwesend gewesen waren. Kohlensäuregehalt 0·098 Proc. 3) Kajüte von 350 Kubikfufs Inhalt und 3¹/₂ Fufs Höhe. Torfheizung. Ein Gatter von 4 Quadratfufs; Bewohner zwei Männer und ein Knabe. Kohlensäuregehalt 0·365 Proc. 4) Kajüte von 360 Kubikfufs Inhalt und 4 Fufs 10 Zoll Höhe. Keine Ventilatoren, ein Gatter von 3 Quadratfufs. Torfheizung. Drei Männer schliefen in

(1) Compt. rend. **78**, 420. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 128 (Corresp.). — (3) Chem. News **29**, 153. — (4) Jahresber. f. 1873, 266. — (5) Chem. News **30**, 169.

einem Bett, ein Knabe in einem anderen und zwei Hunde auf dem Fufsboden. Kohlensäuregehalt 0·95 Proc.

David Walker (1) berichtet über die Einwirkung von *Calcium-, Baryum-, Magnesium-* und *Zinkhydrat* auf *Schwefelkohlenstoff*. Schüttelt man Kalkmilch mit Schwefelkohlenstoff und läfst dann einige Tage stehen, so scheiden sich orangefarbene Nadeln von der Zusammensetzung $CaCS_3$, $2\,CaH_2O_2 + 6\,H_2O$ aus. Diefs basische Calciumsulfocarbonat ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, etwas löslich in Wasser und wird durch Säuren unter Abscheidung von Sulfokohlensäure zersetzt. Baryum- und Magnesiumhydrat geben gelbe lösliche Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff, Zinkhydrat wirkt gar nicht darauf ein.

D. Hayes (2) giebt an, dafs sich beim *Eindampfen von Zuckerlösungen* im Vacuum in einer Zuckerfabrik *krystallinische Kieselsäure* ausgeschieden habe. Die untere Seite des Absatzes war schwarz, die obere weifs oder hellbraun. Die Analyse ergab :

Kieselsäure	78·68
Kupferoxyd	5·05
Kalk	1·38
Magnesia	0·48
Wasser und kohlige Substanz .	14·41
	100·00.

Die Substanz war sowohl nach wie vor dem Glühen in Säuren völlig unlöslich.

Versetzt man die *Lösung eines Silicats mit einer alkalischen Lösung von Thonerde*, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag und es bleibt nur entweder Kieselsäure oder Thonerde, je nachdem welche dieser Substanzen im Ueberschufs ist, in Lösung. Nur bei Gegenwart von einem grofsen Ueberschufs des Alkali's können Thonerde und Kieselsäure neben einander in Lösung sein. H. Le Chatelier (3) hat die *Dialyse* einer solchen

(1) Chem. News **30**, 28. — (2) Am. Chemist **4**, 245. — (3) Compt. rend. **78**, 1046.

Lösung studirt. Die angewandte Lösung enthielt in 20 cbcm Wasser :

SiO_2	. . .	0·20 g
Al_2O_3	. . .	0·30 g
Na_2O	. . .	3·80 g.

Bei der Dialyse hinterblieb auf der Membran ein weifser pulveriger Niederschlag von der Zusammensetzung :

SiO_2	. . .	0·120 g
Al_2O_3	. . .	0·115 g.

Alles Alkali war durch die Membran hindurchgegangen und hielt in Lösung

Al_2O_3	. . .	0·105 g
SiO_2	. . .	0·010 g.

H. Sainte-Claire Deville (1) macht darauf aufmerksam, dafs eine solche Zersetzung durch Dialyse vielleicht zur Erklärung einiger Naturerscheinungen dienen könne. Vielleicht könne der Thon oder auch die Kreide die Stelle einer Membran vertreten und dadurch das Auftreten von Kieselsteinen in der Kreide ihre Erklärung finden.

Metalle.

S. Kalischer (2) hat *Analysen von vier japanischen Legirungen* ausgeführt :

	1.		2.		3.		4.	
Gold	4·16	Proc.	0·12	Zinn	4·38	Proc.	4·36	Proc.
Silber	0·08	„	48·93	Blei	11·88	„	12·29	„
Kupfer	95·77	„	51·10	Kupfer	76·60	„	76·53	„
	100·01		100·15	Zink	6·53	„	6·58	„
				Eisen	0·47	„	0·33	„
					99·86	„	100·09	„

Die goldreiche Legirung hat eine hellrothe Farbe mit bläulichschwarzen glänzenden Patina auf einer Seite der Oberfläche.

(1) Compt. rend. 78, 1048. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1118.

Die silberreiche ist von grauer, fast silberweifser Farbe, mit einem leisen Stich in's Gelbe. Die beiden letzteren endlich, in der Farbe unserem Messing ähnlich, erwiesen sich als identisch.

H. v. d. Planitz (1) hat bei der *Einwirkung von Salzsäuren auf Blei-Antimonlegirungen* sehr merkwürdige Erscheinungen beobachtet. Zu den Versuchen wurde ein sehr weiches Blei verwandt, das mit so viel Antimon zusammengeschmolzen wurde, dafs die Legirungen 0·5, 1, 2, 5, 10 und 20 Proc. Antimon enthielten. Es wurde dann den Legirungen die Form rechtwinkeliger Platten von 6 cm Länge, 2·5 cm Breite und 0·25 cm Dicke gegeben. Bei einer Versuchsreihe waren die Platten ganz in der Säure untergetaucht, bei einer anderen nur zum Theil, so dafs sie theilweise mit der Luft in Berührung waren. Sogleich nach dem Einbringen der Platten in reine conc. Salzsäure trat Gasentwickelung ein; dieselbe war langsam bei reinem Blei, stärker bei dem antimonhaltigen und zwar um so stärker, je höher der Gehalt an Antimon war. Der sich entwickelnde Wasserstoff enthielt bei antimonhaltigem Blei Antimonwasserstoff. Nach 8 bis 14 Tagen zeigte sich an jeder Kante ein Einschnitt, der immer deutlicher hervortrat. Dabei wurden die Versuchsstücke voluminöser und es lösten sich von denselben an den vier schmalsten Flächen vier Prismen ab, und zwar bei der 20procent. Legirung nach ungefähr 3 Wochen. Hierbei zeigte der Rest der Legirung eine bedeutende Zunahme in der Dicke, so dafs sie bei einzelnen Platten das 4 bis 5fache der ursprünglichen Dicke betrug, zugleich hatten die Legirungen ihr Aussehen geändert, sie zeigten auf der Oberfläche glänzende Schuppen von Chlorbei. Bei noch längerem Verweilen der Platten in der Salzsäure theilte sich endlich jede in zwei Platten, nach der Spaltfläche, welche durch die Kanten ging, die durch die Abspaltung der Prismen in der Mitte der Dicke der ursprünglichen Platten entstanden waren. Bei der antimonreichsten Legirung trat diese Erscheinung 8 Tage nach der Abspaltung der Pris-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1664.

men ein. Die Platten waren mürbe, ja zerreiblich geworden, und enthielten Chlorblei durch die ganze Masse hindurch. Derselbe Vorgang zeigte sich bei den antimonärmeren Legirungen, nur bedeutend langsamer, bei reinem Blei aber war derselbe noch nicht zu bemerken. Wird übrigens Luftzutritt zum Blei gestattet, die Bildung von Chlorblei also erleichtert, so zeigt sich auch am reinen Blei nach Monaten deutlich der Beginn der Spaltung.

E. Priwoznik (1) und K. Heumann (2) haben Ihre (3) Abhandlungen über die *Entschwefelung von gelb gewordenem Schwefelammonium durch Kupfer* und über die *Bildung von Schwefelmetallen* durch Sulfurete des Ammoniums ausführlich mitgetheilt. Heumann erwähnt noch, daſs wenn man eine ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen oder Schwefelantimon erwärmt, bis durch das entweichende Ammoniak alle Luft aus dem Gefäſse ausgetrieben ist, dann Kupferspähne in die Flüssigkeit wirft und den Kolben luftdicht verschlieſst, alsbald Zersetzung eintritt, in Folge deren sich das Kupfer in der Schwefelarsenlösung mit gelbbraunen Flocken eines Niederschlages bedeckt, der, wie die qualitative Prüfung ergab, Kupfer, Arsen und Schwefel enthält, während in Schwefelantimonlösung schwarzbraune Flocken ausgeschieden werden, in welchen Kupfer, Schwefel und Antimon zu finden waren.

L. Troost und P. Hautefeuille (4) haben frühere Versuche über die *Absorption des Wasserstoffs durch Kalium und Natrium* von Gay-Lussac und Thénard (5) wiederholt und fortgesetzt. Geschmolzenes Kalium absorbirt den Wasserstoff erst bei einer 200° übersteigenden Temperatur; wenn man dieselbe bis 350 oder 400° erhöht, so geschieht die Aufnahme rascher. Das durch langes Verweilen in dem Gase erhaltene Product ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr brüchig, vom Ansehen eines Silberamal-

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 110. — (2) Ann. Chem. Pharm. **172**, 21. — (3) Jahresber. f. 1873, 245 ff. — (4) Ann. chim. phys. [5] **2**, 273; Compt rend. **78**, 807 u. 968; Dingl. pol. J. **214**, 286. — (5) Recherches phys. chimique **1**, 176.

gams, dessen krystallinisches Korn und Glanz es auch besitzt, sowie es überhaupt einer wirklichen Legirung sehr ähnlich sieht. Im Wasserstoff oder im Vacuum läfst es sich schmelzen, ohne eine Veränderung zu erleiden. An der Luft bricht es sofort in Flammen aus. Ueber 200° im Vacuum erhitzt fängt es an sich zu zersetzen und es findet dann bis 430° eine regelmäfsige Dissociation statt, in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt die Zersetzung bei 411°. Die Verbindung hat die Zusammensetzung K_2H (ber. 124·6 Vol. H auf 1 Vol. K, gefunden 126 Vol.). Das Natrium fängt erst bei 300° an den Wasserstoff zu absorbiren und bei 421° hört die Aufnahme auf, wenn das Gas nicht unter einem höheren Drucke als dem gewöhnlichen atmosphärischen steht. Das Product ist so weich, wie das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber kurz vor seinem Schmelzpunkte sehr spröde, pulverisirbar und krystallinisch. Es ist silberweifs, etwas leichter schmelzbar als das Natrium und nicht so veränderlich an der Luft als die Kaliumverbindung. Im Vacuum oder im Wasserstoffstrom kann es unzersetzt geschmolzen werden, in höherer Temperatur zersetzt es sich und zeigt zwischen 330 und 430° eine sehr regelmäfsige Dissociation. Spec. Gew. = 0·970. Formel Na_2H (gef. 237 Vol., ber. 238 Vol.). Unter denselben Bedingungen wie das Kalium und Natrium gehen *Lithium* und *Thallium* keine Verbindungen mit dem Wasserstoffe ein, obwohl diese beiden Metalle im Stande sind, bei etwa 500° und 760 mm Druck einige Volume des Gases aufzunehmen. — Troost und Hautefeuille betrachten die beschriebenen Verbindungen als Legirungen und den Wasserstoff als Metall. Als das spec. Gew. des mit dem Natrium verbundenen Wasserstoffs ergiebt sich 0·630. Aus dem Palladiumwasserstoff berechnet sich das spec. Gew. des Wasserstoffs zu 0·620 (1).

G. Langbein (2) empfiehlt das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten von Peru eingeführte *Kupferjodür zur Dar-*

(1) Vgl. diesen Bericht S. 180. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 765.

stellung von Jodkalium. Das Kupferjodür wird ausgewaschen, als feines Pulver in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene Lösung von Jodwasserstoffsäure wird durch Zusatz von Jod von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und mit Potasche oder doppelt-kohlens. Kali neutralisirt.

Zur *Darstellung von völlig neutral reagirendem Jodkalium* löst T. B. Groves (1) das käufliche, meistens alkalisch (2) reagirende Jodkalium in der gerade hinreichenden Menge Wasser, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure und fällt das schwefels. Kali durch Weingeist. Beim Verdunsten erhält man dann farblose, völlig reine Krystalle von Jodkalium.

B. Smith (3) stellt *reines kohlens. Kali* durch Erhitzen von 50 Th. Salpeter mit 100 Th. Oxalsäure dar.

H. Lescoeur (4) hat ein *Kalium- und Natrium-Quadrisulfat* dargestellt. Das *Kaliumsalz* K_2O, $4 SO_3$, $6 H_2O$ erhält man durch Lösen von Kaliumsulfat in heißer concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten in großen perlmutterglänzenden Blättchen, welche an der Luft zerfließen. Sie schmelzen bei 61° und verlieren bei 235° Wasser. Das *Natriumsalz* Na_2O, $4 SO_3$, $6 H_2O$ wird durch Lösen von 1 Th. Natriumsulfat in 3 Th. heißer Schwefelsäure erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in langen Prismen aus. Es ist ebenfalls zerfließlich, aber weniger als das Kalisalz, schmilzt bei 90° und verliert bei 220° Wasser.

Um *Natriummetall mit silberglänzend bleibender Oberfläche aufzubewahren* bringt R. Böttger (5) Natrium in eine Alkohol enthaltende Schale so lange, bis sich eine rein metallische Oberfläche gebildet hat, hierauf schnell in eine zweite Schale mit chemisch reinem Petroleumäther, endlich aus dieser Schale in eine dritte, welche eine gesättigte Lösung von chemisch-reinem

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 669. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 234. — (3) Am. Chemist **5**, 120; Chem. News **30**, 234. — (4) Compt. rend. **78**, 1044. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1536 (Corresp.).

Naphtalin in Petroleumäther enthält. In dieser Flüssigkeit hält sich das Natrium unverändert.

A. W. Hofmann (1) hat einen *Apparat zur Darstellung von Natriumdraht* beschrieben. Derselbe wurde von Warmbrunn und Quilitz ausgeführt.

L. Smith (2) stellt reines *kohlens. Natron* durch Glühen von oxals. Natron dar.

Versetzt man nach R. Godefroy (3) eine nicht zu verdünnte Lösung von Antimonchlorid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit einer *Cäsiumlösung*, so entsteht sogleich ein weißer krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Die Lösungen der übrigen Alkalimetalle geben bei gleicher Behandlung durchaus keine Fällung. Aus einer Lösung des Niederschlags in stark verdünnter Salzsäure erhält man durch Eindampfen deutlich ausgebildete, harte, luftbeständige Krystalle, welche dem hexagonalen System angehören. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $SbCl_3$, CsCl. Die Verbindung wird beim Erhitzen zersetzt, ebenso beim Behandeln mit Wasser, in verdünnten Säuren ist sie jedoch vollständig löslich. Die ähnliche, von J. P. Sharples (4) und F. Stolba (5) in Cäsiumlösungen mit Zinnchlorid beobachtete Reaction ist deshalb nicht so sicher wie die angegebene, weil die Rubidiumsalze mit Zinnchlorid einen in Salzsäure wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch schwerlöslichen Niederschlag geben und weil Anwesenheit von Ammoniak eine Verunreinigung mit Ammoniumzinnchlorid bedingt.

P. Truchot (6) hat gefunden, daſs die Erde der Limagne du Auvergne sehr reich an *Lithium* ist. 100 g der Erde enthielten 31 bis 132 mg Lithiumcarbonat. Von da geht das Lithium fast in alle Pflanzen über, auch Raps und Runkelrüben enthalten dasselbe, entgegen den früheren Angaben von Gran-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 534. — (2) Am. Chemist **5**, 120; Chem. News **30**, 234. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 375. — (4) Jahresber. f. 1873, 248. — (5) Jahresber. f. 1870, 985. — (6) Compt. rend. **78**, 1022.

deau (1). 100 g der Asche dieser Pflanzen enthalten etwa 10 mg Chlorlithium, 100 g Tabakasche dagegen 440 mg. Auch die zahlreichen Mineralwasser der Auvergne enthalten Lithium :

Name der Wässer :		Chlorlithium in 1 l mg
Mont-Dore		8
Royat, source César		9
Clermont	Source des Salins	14
	Source de Jaude	15
	Brunnen Loiselot	18
	Artesischer Brunnen	20
La Bourboule		18
Sainte-Nectaire		22
Chatel-Guyon		28
Saint-Alyre		31
Les Roches		33
Chateauneuf		35
Royat, source de l'etablissement		35.

Pavesi und Rotondi (2) haben die *Löslichkeit des Kalks in Wasser* auf's Neue bestimmt und folgende Resultate erhalten :

Temp.	Kalk in 1 cbcm Lösung	Diff. für 1°	Theile H_2O auf 1 Th. CaO
18°	0·0012717		785
		0·000005	
19·5°	0·0012387		806
		0·000003	
23°	0·0012277		814.

Frühere Bestimmungen ergaben :

1 : 778	1 : 780	1 : 780
bei 16° (Dalton)	bei 18° (Bineau)	bei ? (Wittstein).

Nach H. Grimshaw (3) ist das durch Kochen einer concentrirten Chlorcalciumlösung mit Kalkhydrat erhaltene *basische Chlorcalcium* nicht, wie H. Rose angiebt, nach der Formel $3\,CaO, CaCl_2 + 16\,H_2O$, sondern nach der Formel $CaO, CaOHCl + 7\,H_2O$ zusammengesetzt und hat die Constitution $O\left\{\begin{matrix}CaOH\\CaCl\end{matrix}\right. + 7\,H_2O$. Das Salz bildet weiſse Nadeln, welche zuweilen eine

(1) Jahresber. f. 1872, 234. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 193; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 817 (Corresp.). — (3) Chem. News **30**, 280.

Länge von einem halben bis einem ganzen Zoll erreichen; wird es unter Abschlufs der Luft aufbewahrt, so hält es sich unverändert, an der Luft wird es zersetzt unter Anziehung von Wasser und Kohlensäure. Ueber Schwefelsäure oder über Aetzkalk im Vacuum verliert es einen Theil des Krystallwassers. Mit Wasser zerfällt es in Chlorcalcium und Calciumhydrat.

J. Pattinson (1) hat untersucht, in welchem Verhältnifs schwächerer und stärkerer *Chlorkalk* sein wirksames Chlor verliert. Die verschiedenen Sorten des Chlorkalkes — es war zu ihrer Bereitung der gleiche Kalk angewandt — wurden in etwa halbpfündigen lose verkorkten Glasflaschen vor dem directen Sonnenlicht geschützt aufbewahrt. Die von Zeit zu Zeit durch Titration mit arseniger Säure angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen :

			A_1	A_2	A_3
Januar	20.,	1873	28·7 Proc.	37·4 Proc.	37·1 Proc.
	28.,	„	28·5	37·3	36·8
Februar	4.,	„	28·4	37·1	36·6
	12.,	„	28·3	37·1	36·4
März	22.,	„	28·2	36·7	36·0
	31.,	„	27·7	36·6	35·8
April	14.,	„	27·7	36·6	35·8
	24.,	„	27·7	36·5	35·8
Mai	6.,	„	27·6	36·4	35·7
	24.,	„	27·3	36·0	35·2
Juni	18.,	„	26·5	35·4	34·6
Juli	4.,	„	26·0	35·1	34·3
August	8.,	„	24·5	33·8	33·2
September	8.,	„	23·5	33·3	32·3
October	27.,	„	22·6	32·3	30·9
November	19.,	„	—	32·2	30·9
Februar	3.,	1874	20·8	31·2	30·2
			B_1	B_2	B_3
December	11.,	1872	32·9 Proc.	35·2 Proc.	36·7 Proc.
	21.,	„	32·6	34·8	36·4
Januar	2.,	1873	32·4	34·6	36·1
	18.,	„	32·2	34·4	35·9
	28.,	„	32·0	34·2	35·7

(1) Chem. News **29**, 143.

			B_1	B_2	B_3
Februar	4.,	1873	31·8 Proc.	34·2 Proc.	35·4 Proc.
	12.,	„	31·6	34·2	35·4
März	22.,	„	31·6	34·2	35·3
	31.,	„	31·3	34·2	34·8
April	15.,	„	31·3	34·0	34·7
	24.,	„	31·2	34·0	34·6
Mai	6.,	„	31·0	33·9	34·5
	26.,	„	30·4	33·4	34·2
Juni	18.,	„	30·0	32·9	33·3
Juli	4.,	„	29·6	32·8	33·0
August	8.,	„	27·9	31·8	31·6
September	8.,	„	26·8	30·3	30·8
October	27.,	„	—	29·0	29·8
November	19.,	„	—	28·8	29·0
Februar	3.,	1874	22·2	27·9	28·0
			C_1	C_2	C_3
Januar	20.,	1873	31·8 Proc.	37·6 Proc.	37·6 Proc.
	28.,	„	31·6	37·5	37·6
Februar	4.,	„	31·4	37·4	37·4
	12.,	„	31·4	37·2	37·4
März	8.,	„	31·4	37·2	37·4
	22.,	„	31·4	37·0	37·3
	31.,	„	31·0	36·7	37·0
April	15.,	„	30·8	36·5	37·0
	24.,	„	30·8	36·4	36·9
Mai	6.,	„	30·7	36·2	36·9
	24.,	„	30·5	35·9	36·5
Juni	18.,	„	30·2	35·0	36·0
Juli	4.,	„	29·7	34·3	35·8
August	8.,	„	28·6	32·5	34·3
September	8.,	„	27·8	31·5	34·3
October	27.,	„	27·3	30·2	33·2
November	19.,	„	26·9	29·8	32·9
Februar	3.,	1874	26·4	28·2	32·3

Daraus geht hervor, daſs der Verlust an wirksamem Chlor während der warmen Sommermonate gröſser ist, als während der Wintermonate, und daſs stärkerer Chlorkalk verhältniſsmäſsig nicht mehr Chlor verliert, als schwächerer.

C. Göpner (1) bemerkt gegenüber den von Schor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 270.

lemmer (1) mitgetheilten Ansichten über die *Constitution des Chlorkalks*, dafs Er durch Destillation des frisch bereiteten trockenen Chlorkalks mit so viel verdünnter oder auch concentrirter Schwefelsäure, dafs das nach älteren Anschauungen in demselben befindliche unterchlorigs. Calcium nicht vollständig zersetzt werden konnte, nur Chlor und keine Spur unterchloriger Säure habe erhalten können. Ganz anders verhielt sich ein älteres, der Zersetzung der atmosphärischen Luft preisgegebenes und ein fabrikmäfsig erzeugtes feuchtes Präparat. Beide lieferten, auf die vorhin angegebene Weise behandelt, neben viel Chlor gröfsere Mengen von unterchloriger Säure. Göpner spricht der von Schorlemmer angeführten Thatsache, dafs man durch Destillation von Chlorkalk mit Salpetersäure unterchlorige Säure erhalte, jede Beweiskraft ab, da die Salpetersäure ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen sehr leicht im Stande sein werde, im nascirenden Zustande befindliches Chlor in unterchlorige Säure zu verwandeln. Eine fernere Stütze für die Formel $CaOCl_2$ findet Göpner in der Aufschliefsung des Chlorkalks durch die Essigsäure. Die Hälfte des activen Chlors sei substituirend für Wasserstoff in die Essigsäure getreten, während nur der vierte Theil gefunden werden dürfte, wenn unterchlorigs. Calcium und Calciumchlorid zu gleichen Molekülen die Constitution des Chlorkalks bedingen. Odling's Auffassung des Chlorkalks als $Ca{OCl \atop Cl}$ sei Ihm wohlbekannt, doch hätte Er dieselbe ursprünglich nicht adoptiren können. Er sei aber später durch Seine eigenen Forschungen zu dieser Formel gelangt, habe aber nie an die Ihm von Schorlemmer (2) octroirte „directe Verbindung von Chlor und Kalk, die sich durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt", gedacht.

C. Schorlemmer (3) bemerkt gegenüber Göpner, dafs

(1) Jahresber. f. 1873, 250. — (2) Auch ich habe aus der Arbeit Göpner's (Jahresber. f. 1873, 249) nur herauslesen können, dafs Er den Chlorkalk als directe Addition von Kalk und Chlor betrachtet. *A. M.* — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 682.

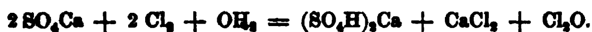
bei den Untersuchungen, welche F. Kopfer auf Seine Veranlassung unternommen habe, durch Destillation von aus zu Staub gelöschtem gebranntem Marmor und möglichst trockenem und salzsäurefreiem Chlor dargestellten Chlorkalk mit verdünnter Schwefelsäure stets eine beträchtliche Menge unterchlorige Säure entstanden sei. Göpner's Einwurf, daſs bei der Destillation des Chlorkalks mit Salpetersäure möglicherweise das frei werdende Chlor oxydirt werden könne, sei ganz unhaltbar, denn zur Darstellung von Chlor benutze man ja fast immer die Einwirkung oxydirender Körper auf Salzsäure und eine Oxydation von Chlor finde nur statt in Gegenwart eines basischen Oxyds. Die Wirkung der Essigsäure aber beweise gar nichts.

E. Richters und G. Junker (1) haben eine ausführliche Abhandlung über *Chlorkalk* veröffentlicht. Nach einer kritischen Besprechung der früheren Untersuchung kommen Sie zu dem Resultat, daſs die Formel $COCl_2$ als die wahrscheinlichste zu betrachten sei. Sie haben gefunden, daſs vermittelst verdünnter Phosphorsäure (welche nach Ihren Versuchen nicht auf Chlorcalcium einwirkt) nur Chlor und fast gar keine unterchlorige Säure (2) aus trockenem Chlorkalk entwickelt wird. Dadurch halten Sie es für bewiesen, daſs der trockene Chlorkalk kein Gemenge von unterchlorigs. Kalk und Chlorcalcium ist. Die im trockenen Chlorkalk vorhandene bleichende Verbindung zerfällt aber nach Ihnen unter dem Einfluſs des Wassers in Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalk, so daſs beide letztere als solche in Lösung vorhanden sind. Das Chlorcalcium, welches stets in geringer Menge in dem Chlorkalk als solches vorhanden ist, entsteht auſser den von Göpner (3) angegebenen Ursachen auch noch dadurch, daſs ein Theil des durch Feuchtigkeit ge-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 31; Monit. scientif. [3] **4**, 349. — (2) Die quantitative Bestimmung des Chlors und der unterchlorigen Säuren führten sie nicht nach der Methode von Wolters sondern auf die Weise aus, daſs 20 cbcm mit $^1/_{10}$ arsenigsaurem Natron einerseits titrirt, andererseits 20 cbcm mit NH_3 abgedampft und darauf unter Zusatz von K_2CrO_4 mit $^1/_{10}$ Silberlösung titrirt wurden. — (3) Jahresber. f. 1873, 249.

bildeten unterchlorigs. Kalks in chlors. Kalk und Chlorcalcium zerfällt. Dafs im Chlorkalk immer eine beträchtliche Menge von Kalkhydrat vorhanden ist, das nicht mehr von Chlor angegriffen wird, rührt nach Richters und Junker daher, dafs durch gebildetes Chlorcalcium und auch durch den Chlorkalk selbst dem Chlor die Feuchtigkeit entzogen wird und trockenes Chlor nicht auf Kalkhydrat einwirkt. Ein Kalkhydrat, welchem 5 Proc. Chlorcalcium zugesetzt waren, nahm nur 0·5 Proc. Chlor auf. Die Hygroskopicität des Chlorcalciums verhält sich nach Ihren Versuchen zu der das Chlorkalks wie 1 : 5.

W. Wolters (1) hat eine Untersuchung über die *Constitution des Chlorkalks* veröffentlicht. Er stellte zunächst durch die von Ihm gefundene quantitative Trennungsmethode von Chlor und unterchloriger Säure fest, dafs durch Destillation von Chlorkalk mit zur Zersetzung gerade genügenden Mengen Säure stets Chlor und unterchlorige Säure erhalten werden, und dafs das Verhältnifs beider von der Natur der angewandten Säure abhängt. Wird aber schwefels., phosphors., kohlens. Kalk mit frisch bereitetem Chlorwasser destillirt, so bildet sich auch dann stets eine ziemliche Menge unterchloriger Säure :



$$2\,SO_4Ca + 2\,Cl_2 + OH_2 = (SO_4H)_2Ca + CaCl_2 + Cl_2O.$$

Wegen dieser Reaction läfst sich durch eine Umsetzung des Chlorkalks mit Säuren die chemische Constitution desselben nicht erkennen. Bei den weiteren Versuchen wurde dann beobachtet, dafs eine Verschiedenheit im Verhalten von Bleichkalk und Bleichalkali vorhanden ist. Alkalische Bleichkalklösung gab beim Erhitzen Chlor, alkalische Lösung von Bleichalkali nicht. Letzteres wurde auch von Kohlensäure nicht so stark angegriffen als Bleichkalk und demzufolge vermuthet, dafs unterchlorige Säure Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben vermöchte. Ein directer Versuch mit durch Schütteln von Chlorgas und Wasser mit Quecksilberoxyd und darauffolgender Destillation erhaltener unterchloriger Säure bestätigte diefs durchaus. Kam das verschie-

(1) J. pr. Chem. [2] **10**, 128; Dingl. pol. J. **214**, 140.

dene Verhalten von Bleichalkali und Bleichkalk gegen Kohlensäure daher, daſs das Bleichalkali KOCl, der Bleichkalk $CaOCl_2$ ist, so war es wahrscheinlich, daſs die unterchlorige Säure aus Bleichkalk Chlor entwickelte :



$$CaOCl_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

Bestand im Chlorkalk nur unterchlorigs. Kalk, so konnte durch den Einfluſs der unterchlorigen Säure nur dann Chlor auftreten, wenn der Sauerstoff derselben zur Bildung von chloriger Säure oder Chlorsäure verwandt wurde. Brachte also Wolters unterchlorige Säure und Chlorkalk in verdünnten Lösungen bei Vermeidung der Erhitzung zusammen, unter welchen Verhältnissen unterchlorige Säure in der Chlorkalklösung nur sehr langsam chlorigs. und chlors. Kalk erzeugt, so lieſs sich durch den Verlauf der Reaction erkennen, ob in der Chlorkalklösung die Verbindung $CaOCl_2$ existirt. Es wurden zur Ausführung dieser Reaction abgemessene Mengen von Lösungen unterchloriger Säure und eines Chlorkalks, welcher durch Chlor gesättigt war, einzeln mit Quecksilber geschüttelt und daneben gleiche Theile der Lösungen erst gemischt und dann mit Quecksilber geschüttelt. Wurde dann beiderseits die Menge des Quecksilbers, welches als Oxydul und welches als Oxyd vorhanden war, bestimmt, so muſste sich herausstellen, ob $CaOCl_2$ oder $Ca(OCl)_2$ in der Lösung des Bleichkalks existirt, denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen bei erhöhter Temperatur oder starker Concentration chlors. Kalk gebildet. Das Resultat dieser Versuche sprach für die Existenz von $CaOCl_2$. — Durch die Versuche über die Veränderung, welche eine Chlorkalklösung bei Gegenwart von freiem Chlor und kohlens., phosphors. u. s. w. Kalk erfährt, stellte Wolters fest, daſs in der Chlorkalklösung durch den Einfluſs der genannten Körper allmählich aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung eine durch dieselbe schwer angreifbare entsteht. Der Vorgang hierbei verläuft wahrscheinlich folgendermaſsen. Aus $CaOCl_2$ wird durch Kohlensäure der Luft Chlor frei gemacht, das Chlor wirkt auf kohlens. Kalk

unter Bildung von Chlorcalcium, unterchloriger Säure und Kohlensäure ein und diese beiden letzteren wirken wieder auf $CaOCl_2$:



$$CO_2 + CaOCl_2 = CO_2Ca + Cl_2;$$



$$Cl_4 + CO_2Ca = CaCl_2 + CO_2 + Cl_2O;$$



$$Cl_2O + CaOCl_2 = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

Ist freies Chlor und schwefels., phosphors. u. s. w. Kalk vorhanden, oder wird das Chlor durch Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. frei gemacht, so finden die Reactionen :



$$SO_4Ca + 4\,Cl + H_2O = SO_4H_2 + CaCl_2 + Cl_2O$$

u. s. w. und dann wieder der Einflufs der unterchlorigen Säure auf $CaOCl_2$ statt. Das Endresultat von allen diesen Vorgängen ist, dafs aus $CaOCl_2$ $Ca(OCl)_2$ entsteht. — In Bezug auf das Vorkommen des freien Aetzkalks im Chlorkalk ist Wolters der Ansicht Göpner's (1), dafs ein Theil des Aetzkalks stets umhüllt wird und so der weiteren Einwirkung des Chlors widersteht. Nur nimmt Er an, dafs nicht allein gebildetes Chlorcalcium, wie Göpner meint, diese Umhüllung bewirkt, sondern auch die entstehende Bleichverbindung selbst. Die Ansicht von Richters und Junker, dafs der Chlorkalk dem einwirkenden Chlor die Feuchtigkeit entziehe und dann das trockene Chlor auf den Aetzkalk nicht weiter wirke, hält Wolters nicht für richtig.

E. Reichardt (2) stellt *jods. Kalk* durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Jod oder Jodnatrium, Jodkalium u. s. w. dar. Setzt man eine klar filtrirte Lösung von Chlorkalk zu einer Lösung von Jodkalium, bis bei weiterem Zusatze keine Ausscheidung von Jod mehr stattfindet, so beginnt sehr bald eine Krystallisation von jods. Kalk ($CaJ_2O_6 + 5\,H_2O$), welcher bei ruhigem Stehen oft in prachtvoll glänzenden prismatischen Krystallen sich gruppenweise anhäuft. Aus dem jods. Kalk läfst sich dann leicht die *Jodsäure* durch Zusatz der entsprechenden

(1) Jahresber. f. 1878, 249. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 109.

Menge von Schwefelsäure gewinnen. Da das Salz verwittert, ist es zweckmäfsig, den Kalk in einer Probe zu bestimmen und darauf die Schwefelsäure zu berechnen.

Lecoq de Boisbaudran (1) ist in *Bezug auf die Löslichkeit des Gypses* der Ansicht, dafs die von Marignac (2) hierfür angegebenen Zahlen etwas zu grofs, die früher von Ihm angegebenen aber etwas zu klein seien, so dafs das Mittel aus beiden Bestimmungen der Wahrheit am nächsten kommen werde. Danach würde 1 Th. Gyps bei 12·5° von 500 Th. Wasser gelöst werden.

Nach F. Caro (3) löst sich 1 Th. kohlens. Kalk in 333 Th. kohlensäurehaltigem Wasser. Die *Löslichkeit des Calciumcarbonats* ist nicht direct abhängig vom Druck und der Temperatur des Wassers, sondern nur bis zu einem gewissen Grade von der Menge der vorhandenen Kohlensäure.

Nach E. Pollacci (4) bildet sich in einem mit Wasser befeuchteten Gemenge von *Schwefel und Calciumcarbonat Gyps* und zwar wird diese Bildung durch die organischen Substanzen der Ackererde befördert. Bei Anwendung von 20 bis 25 g hat Pollacci in den heifsesten Sommertagen bereits nach 3 Stunden eine geringe Menge Gyps auffinden können. Nach Perugnatelli und Pelloggio (5) bildet sich dabei auch unterschwefligs. Kalk. Auch die Carbonate von Ba, Sr und Mg werden unter gleichen Verhältnissen in Sulfate verwandelt, am langsamsten das Magnesiumcarbonat. Es handelt sich hierbei nach Pollacci um eine directe Oxydation des Schwefels :



$$S_2 + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,SO_4H_2.$$

Auch in denjenigen Fällen, wo Calciumcarbonat unter dem Einflufs von H_2S in Gyps übergegangen sei, werde der H_2S nicht direct oxydirt, sondern vielmehr erst der aus letzterem durch den Sauerstoff der Luft ausgeschiedene Schwefel.

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 477. — (2) Jahresber. f. 1873, 44. — (3) Arch. Pharm. [3] 4, 145. — (4) Gazz. chim. ital. 1874, 177 u. 245 u. 469; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1295 (Corresp.) u. 1462. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.).

A. Cossa (1) hatte schon auf eine frühere kurze Mittheilung Pollacci's über diesen Gegenstand eine solche Gypsbildung nicht anerkennen wollen. Pollacci (2) hat aber darauf gezeigt, daſs das Sulfat sich allmählich beim Eintrocknen des Gemenges von Calciumcarbonat, Schwefel und Wasser an der Luft bildet.

Nach G. Belucci (3) entsteht so der Gyps erst nach längerer Zeit (75 bis 80 Tagen) uud nur in geringer Menge. Die Gypsbildung erfolgt aber rascher, wenn dem Carbonat die in der Ackererde enthaltenen organischen und anderen Stoffe beigemengt sind.

J. Joffre (4) giebt einige Notizen über die Einwirkung von *kohlens. Kalk auf löslichen phosphors. Kalk* und auf *Superphosphate.*

M. J. Kolb (5) bespricht die Bildung von *Calciumsuperphosphat.* Er kommt zu dem Resultat, daſs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf dreibasisch-phosphors. Kalk zuerst freie Phosphorsäure und schwefels. Kalk gebildet werden und daſs dann die freie Phosphorsäure mit letzterem sich umsetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich hierbei, auch bei einem Ueberschuſs von dreibasisch-phosphors. Kalk, Monocalciumphosphat, in der Hitze zerfällt letzterer aber wieder in freie Säure und Bicalciumpyrophosphat.

F. Wibel (6) hat das *Verhalten der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat bei höherer Temperatur* untersucht. Er kommt zu den Resultaten: Die *Calciumpyro-* wie *-orthophosphate,* sowie die *Apatit-Verbindungen* zersetzen sich beim Glühen mit Calciumcarbonat dergestalt, daſs ein Theil CaO des letzteren in eine feste Verbindung mit dem Phosphat eintritt und durch Ammoniumcarbonat nicht zu $CaCO_3$ regenerirt wird. Der Grad der Zersetzung ist von der Constitution des Phosphats, von dem

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 26; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 360 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 819 (Corresp.). — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 179; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 819 (Corresp.). — (4) Monit. scientif. [3] 4, 1065. — (5) Chem. News 29, 235. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 220; J. pr. Chem. [2] 9, 113.

Mischungsverhältnifs, von der Stärke und Dauer des Glühens und von der Gegenwart organischer Substanzen abhängig, und zwar wird derselbe durch die letzten beiden Momente wesentlich gesteigert. Die Zersetzungsvorgänge beruhen bei dem Calciumpyrophosphat auf dem Streben in das neutrale Orthophosphat überzugehen, bei den neutralen Orthophosphaten auf der Neigung zur Bildung basischer Salze und bei den apatitähnlichen Phosphaten auf dem Austausch des $CaCl_2$ gegen CaO. Aus einem stark geglühten Gemische von 6 Th. *Pyrophosphat* $Ca_2P_2O_7$ und 1 Th. $CaCO_3$ wurde z. B. nach vollständigem Auslaugen des CaO mit Wasser ein Phosphat als Rückstand erhalten, welches in Salpetersäure ziemlich schwer löslich war und die Zusammensetzung 7 CaO, 3 $P_2O_5 = Ca_7P_6O_{22}$ ergab :



$$3\,Ca_2P_2O_7 + CaCO_3 = Ca_7P_6O_{22} + CO_2.$$

Versuche mit dem *neutralen Phosphat* führten auf die Bildung eines Salzes $Ca_3P_2O_8 + {}^1/_5\,CaO$ oder $5\,Ca_3P_2O_8 + CaO_5$. *Apatit* zersetzt sich nach der Gleichung :



$$(4\,Ca_3P_2O_8 + CaCl_2) + CaCO_3 = (4\,Ca_3P_2O_8 + CaO) + CaCl_2 + CO_2.$$

Die Bedeutung dieser Thatsachen für die analytische Chemie ist klar. Die von Aeby (1) ausgeführten Knochenanalysen sind danach bezüglich der Kohlensäure resp. des Calciumcarbonats nicht richtig.

C. Aeby (2) vertheidigt dem gegenüber Seine Ansichten über die *Zusammensetzung des Knochenphosphats* und hebt den grofsen Fluorgehalt der Pfahlbautenknochen als für Seine Ansicht besonders beweisend hervor. Auf die Metamorphose der Knochen und nicht blofs auf analytische Daten sich stützend resumirt Er dann Seine Behauptungen in Folgendem : Elfenbein und Knochen liegt ein basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen läfst. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphats, des Kalkhydrats und des Kalkcarbonats, das letztere diejenigen des Orthophosphats

(1) Jahresber. f. 1872, 237. — (2) J. pr. Chem. [2] [illegible], 469.

und Kalkcarbonats. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen mit weit geringerer Affinität an Kalk gebunden, als wie in der Kreide; die Affinität der Kohlensäure zum Kalk erscheint demnach zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor in Verbindungen aufzunehmen, läfst sich auf die Neigung des Atomcomplexes zurückführen, die locker gebundene Kohlensäure auszutauschen, um einen festeren Atomcomplex zu bilden. Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die ganz verschiedenen Affinitätswirkungen beider Atomcomplexe dargethan.

C. Rammelsberg (1) hat übereinstimmend mit früher von Ihm gemachten Beobachtungen gefunden, dafs das *Glühproduct von salpeters. Baryt* nicht sowohl Baryt, als eine *sauerstoffreichere Verbindung* sei. Es hat nach Ihm die constante Zusammensetzung Ba_3O_4 = 2 BaO + BaO_2. Starkes Glühen entzieht der Verbindung keinen Sauerstoff, falls sie nicht mit Kohlensäure in Berührung kommt. Bei der Analyse ist die Jodprobe nicht verwendbar, dagegen Anwendung von übermangans. Kali sehr zweckmäfsig. Die Analyse eines *Baryumsuperoxyds* ergab, dafs dasselbe nicht genau = BaO_2, sondern nahe Ba_3O_7 war. Man könnte ein solches Oxyd wohl als 2 BaO_2 + BaO_3 ansehen und darin eine Bestätigung für die Existenz des letzteren erblicken.

Sarrazin (2) beschreibt einen von Ihm zur *Darstellung gröfserer Mengen von Magnesia usta* verwendeten eisernen Topf.

J. Thomsen (3) bemerkt, dafs das von A. Welkow (4) beschriebene *Beryllium-Platinchlorid* $BePtCl_6 + 8 H_2O$ schon früher von Ihm (5) dargestellt worden sei. Er fand in demselben 9 Mol. Krystallwasser, C. Marignac (6) zeigte aber, dafs das vollkommen trockene Salz nur 8 Mol. enthielt, was Thomsen auch später als richtig fand. Marignac bestätigte die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 542. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 51. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 75. — (4) Jahresber. f. 1873, 258. — (5) Jahresber. f. 1870, 318. — (6) N. Arch. ph. nat. 1870, 374.

von Thomsen angegebene tetragonale Form der Krystalle und bestimmte den Polkantenwinkel des Quadratoctaëders zu 115°.

A. Welkow (1) hat das dem früher beschriebenen Beryllium-Platinchlorid (2) analoge *Beryllium-Palladiumchlorid* dargestellt. Die Verbindung bildet sich beim sehr langen Stehen der gemischten Lösungen von Beryllium- und Palladiumchlorid über Schwefelsäure. Den erst ausgeschiedenen Kryställchen folgte bald eine reichliche Menge deutlich ausgebildeter Krystalle. Dieselben sind dunkelrothbraune einfache quadratische Täfelchen, welche bei mäfsiger Dicke undurchsichtig und noch hygroskopischer sind als jene des Beryllium-Platinchlorids. Nach dem Habitus ist eine Isomorphie der beiden Substanzen anzunehmen. Das Salz ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $BePdCl_6 + 8 H_2O$ (Be = 9·4). Es verliert bei 130° den gesammten Wassergehalt.

Erhitzt man, nach A. Welkow (3), die concentrirte Lösung des Beryllium-Palladiumchlorids, so entweicht Chlor und die Lösung enthält nun *Beryllium-Palladiumchlorür*. Die nämliche Verbindung erhält man durch Verdampfen concentrirter Lösungen von Berylliumchlorid mit Palladiumchlorür über Schwefelsäure in tiefbraunen tafelförmigen Krystallen. Dieselben sind so hygroskopisch, dafs eine krystallographische Untersuchung unmöglich war. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $BeCl_2 + PdCl_2 + 6 H_2O$. Es ist auch in Alkohol und Aether löslich. — Bringt man eine Lösung von *Berylliumjodid* mit der äquivalenten Menge von *Wismuth*jodid oder *Antimonjodid* zusammen, so bilden sich beim Verdampfen über Schwefelsäure schon nach wenigen Tagen schön ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge. Dasselbe ist der Fall, wenn man anstatt einer Lösung von Berylliumjodid eine solche von *Aluminiumjodid* anwendet. Allein diese Krystalle sind so hygroskopisch, dafs eine genaue chemische und krystallographische Untersuchung nicht auszuführen war. Es

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 38. — (2) Jahresber. f. 1873, 258. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 803.

konnte in krystallographischer Beziehung nur so viel constatirt werden, daſs die Verbindungen des Berylliums einen völlig von den analogen Aluminiumverbindungen verschiedenen Habitus besaſsen; die Krystalle der Berylliumverbindungen waren langgezogene Säulen, die der Aluminiumverbindungen niedere Tafeln. — Doppelchloride des Berylliums mit Alkalimetallen konnten nicht erhalten werden.

S. Jolin (1) hat eine Untersuchung über die *Verbindungen des Cers* veröffentlicht. Das reine *Ceroxyd* wurde nach der Methode von Mosander durch Behandeln der gemischten Oxydhydrate mit Chlor erhalten. Jolin hat beschrieben :

$CeCl_3$ (2) + 7 H_2O. Farblose groſse Krystalle.
$CeCl_3$ + 4 $HgCl_2$ + 10 H_2O. Farblose Hexaëder.
$CeCl_3$ + $PtCl_4$ + 13 H_2O. Orangefarbene groſse Tafeln.
$CeCl_3$ + $AuCl_3$ + 13 H_2O. Gelbe zerflieſsliche Prismen.
$CeBr_3$ + x H_2O. Sehr zerflieſsliche Nadeln.
$CeBr_3$ + $AuBr_3$ + 8 H_2O. Dunkelbraune glänzende Krystalle.
2 $CeFl_3$ + H_2O. Gelatinöser Niederschlag.
$Ce(CNS)_3$ + 7 H_2O. Farblose Prismen.
$Ce(CNS)_3$ + 3 $Hg(CN)_2$ + 12 H_2O. Gut ausgebildete tafelförmige Krystalle.
$\left.\begin{matrix}Ce\\K\end{matrix}\right\}(CN)_6Fe$ + 3 H_2O. Weiſses Pulver.
$Ce_4(CN)_6Fe$ + 8 H_2O.
2 $Ce(CN)_3$ + 3 $Pt(CN)_2$ + 18 H_2O. Gelbgrüne Prismen.
$(NO_3)_3Ce$ + 6 H_2O.
$(ClO_4)_3Ce$ + 8 H_2O.
$(JO_3)_3Ce$ + 2 H_2O. Weiſser unkrystallinischer Niederschlag.
$(SO_4)_3Ce_2$ + 5 H_2O, + 6 H_2O, + 8 H_2O, + 9 H_2O und + 12 H_2O.
$(SO_4)_3Ce_2$ + 3 SO_4K_2.
$(SO_4)_3Ce_2$ + 2 SO_4K_2 + 2 H_2O.
$(SO_4)_3Ce_2$ + $SO_4(NH_4)_2$ + 8 H_2O. Abgeplattete Prismen.
$(SO_4)_3Ce_2$ + SO_4Na_2 + 2 H_2O. Weiſses krystallinisches Pulver.
$(SeO_4)_3Ce_2$ + 6 H_2O, + 9 H_2O und + 12 H_2O.
$(SeO_4)_3Ce_2$ + 5 SeO_4K_2.
$(SeO_4)_3Ce_2$ + $SeO_4(NH_4)_2$ + 9 H_2O. Kleine gut ausgebildete Prismen.
$(SeO_4)_3Ce_2$ + SeO_4Na_2 + 5 (oder 4 ?) H_2O. Kleine farblose Krystalle.
$(SeO_3)_3Ce_2$ + 3 H_2O.
$(SeO_3)_2CeH$ + 2 H_2O.

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 533. — (2) Ce = 138.

$(S_2O_6)_3Ce_2 + 24 H_2O$. Grofse hexagonale Krystalle.
$(SO_3)_3Ce_2 + 8 H_2O$.
$(CO_3)_3Ce_2 + 5 H_2O$.
$(CO_3)_3Ce_2 + CO_3K_2 + 3 H_2O$.
$(CO_3)_3Ce_2 + 2 CO_3Na_2 + 2 H_2O$.
$PO_4Ce + 2 H_2O$.
$P_2O_7HCe + 3 H_2O$.
$(CO_2H)_3Ce$.
$2 (C_2H_3O_2)Ce + 3 H_2O$. Kleine biegsame Nadeln.
$(C_2O_4)_3Ce_2 + 9 H_2O$.

Fr. Frerichs (1) hat eine vorläufige Mittheilung über *Lanthan- und Didymverbindungen* veröffentlicht. Zur *Trennung von Lanthan und Didym* wendet Frerichs zwei Wege an. 1) Lanthanoxyd und Didymoxyd verwandeln sich, in Chlorgas gelinde geglüht, unter Feuererscheinung in Oxychloride von den Formeln $La_3O_2Cl_3$ (2) und $Di_3O_2Cl_3$. Das Lanthanoxychlorid wird von kochendem Wasser nicht verändert, während das Didymoxychlorid in $DiCl_3$ und $2 Di(OH)_3$ übergeht. Didymchlorid und Lanthanoxychlorid setzen sich aber nach der Gleichung um :



$$La_3O_2Cl_3 + 2 DiCl_3 + 2 H_2O = 3 LaCl_3 + 2 Di(OH)_2.$$

War also so viel Lanthan in dem ursprünglichen Gemisch der beiden Oxyde enthalten, dafs auf 6 Aequivalente Didym mindestens 3 Aequivalente Lanthan in Reaction treten konnten, so enthielt die Lösung nach mehrtägigem Digeriren nur noch Lanthanchlorid und der Niederschlag bestand aus Didymhydroxyd und Lanthanoxychlorid. War mehr Didym vorhanden, so wurde nur ein an Lanthan reicheres Präparat erhalten, welches dann, noch ein oder mehrmals derselben Operation unterworfen, ein reines Präparat lieferte. 2) Kennt man ungefähr den Gehalt des Oxydgemenges an Lanthan, so kann man folgendermafsen verfahren. Das Gemenge der beiden Oxyde wird in Salpetersäure gelöst und der Lösung so viel einer titrirten Schwefelsäure hinzugefügt, dafs nicht alles Lanthan in schwefels. Salz übergeführt werden kann. Nach mehrtägigem Stehen hat sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 798. — (2) La = 92, Di = 95.

dann alle Schwefelsäure mit dem positiveren der beiden Metalle, mit dem Lanthan, verbunden. Durch Abdampfen und gelindes Glühen wurde dann das salpeters. Salz zersetzt und dadurch in Wasser unlöslich gemacht, während das schwefels. Salz mit Wasser ausgezogen werden kann. Setzt man umgekehrt so viel Schwefelsäure zu der salpeters. Lösung, dafs alles Lanthan und ein Theil des Didym's in schwefels. Salz verwandelt wird, so erhält man beim Abdampfen und gelindem Glühen einen nur Didym enthaltenden Rückstand. Um die Reinheit des so gewonnenen Lanthans und Didyms festzustellen, wurden folgende Verbindungen dargestellt und analysirt :

LaO. Ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt wurde nicht mit Sicherheit beobachtet.

$La_2O_2Cl_2$. Grauweifse Masse, sich beim Kochen mit Wasser nur spurenweis lösend.

$LaSO_4 + 3 H_2O$. Farblose Krystalle.

PO_4HLa. Gelatinöser Niederschlag.

DiO.

Di_2O_3. Durch sechsstündiges Erhitzen von DiO aus $Di(NO_3)_2$ in einer Sauerstoffatmosphäre im Porcellantiegel. Braune Masse.

$Di_2O_2Cl_2$. Graues Pulver.

$DiSO_4 + 3 H_2O$.

$Di(NO_3)_2$. Schmilzt unzersetzt bei 300° und bildet dann eine rosarothe Salzmasse.

P. T. Cleve (1) hat eine Untersuchung über *Lanthan* veröffentlicht. Die beste Methode um reines Lanthanoxyd zu erhalten besteht darin, eine Lösung von salpeters. Lanthan und Didym unvollständig durch Ammoniak zu fällen. Es fällt dann zuerst basisches Didymnitrat und durch wiederholte theilweise Fällung erhält man zuletzt eine Lösung von reinem salpeters. Lanthan, welche man dann durch Oxalsäure fällt. Das *Atomgewicht* ergab sich durch Ueberführung einer gewogenen Menge Lanthanoxyd (dasselbe war nach einer spectralanalytischen Untersuchung von Thalén vollständig rein) in Lanthansulfat im Mittel zu 139·15 (Maxim. = 139·49, Minim. = 138·95), eine Zahl, welche mit der von Marignac (2) gefundenen 138·72 ziemlich

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 196; N. Arch. ph. nat. **50**, 212. — (2) Jahresber. f. 1873, 268. Marignac fand 92·5 wenn das Oxyd LaO, also 138·72 wenn das Oxyd = La_2O_3.

nahe übereinstimmt, so dafs 139 als das richtige Atomgewicht zu betrachten ist (Oxyd = La_2O_3). Cleve hat untersucht:

La_2O_3. Weifses Pulver, spec. Gew. = 6·53 bei 17°.
LaH_3O_3. Entsteht aus La_2O_3 beim Befeuchten mit lauem Wasser unter Wärmeentwicklung (analysirt nach dem Trocknen bei 100°).
$LaCl_3 + 7\ H_2O$. Voluminöse farblose Prismen. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.
$LaBr_3 + 7\ H_2O$. Dem Chlorür ähnlich.
$LaCl_3 + PtCl_4 + 13\ H_2O$. Grofse orangefarbene Tafeln.
$LaCl_3 + AuCl_3 + 10\ H_2O$. Grofse dunkelgelbe Krystalle, sehr hygroskopisch.
$LaBr_3 + AuBr_3 + 9\ H_2O$. Glänzende dunkelbraune Krystalle.
$2\ LaFl_3 + H_2O$ (?). Gelatinöser Niederschlag.
$\left.\begin{matrix}K\\La\end{matrix}\right\}(CN)_6Fe + 4\ H_2O$. Gelblichweifses krystallinisches Pulver.
$2\ La(CN)_3 + 3\ Pt(CN)_2 + 18\ H_2O$, Gelbgrüne Prismen.
$La(CNS)_3 + 7\ H_2O$. Zerfliefsliche Nadeln.
$La(CNS)_3 + 3\ Hg(CN)_2 + 12\ H_2O$.
$(NO_3)_3La + 6\ H_2O$. Grofse Krystalle.
$(ClO_4)_3La + 18\ H_2O$. Farblose, sehr zerfliefsliche Nadeln.
$(JO_3)_3La + 3\ H_2O$.. Weifser voluminöser Niederschlag.
$JO_5La + 2\ H_2O$.
$(CO_2H)_3La$. Weifses krystallinisches Pulver.
$2\ (C_2H_3O_2)_3La + 3\ H_2O$. Kleine Nadeln.
$(SeO_4)_3La_2 + 6\ H_2O$. Farblose Prismen.
$(SO_4)_3La_2 + 4\ SO_4K_2$.
$(SeO_4)_3La_2 + SeO_4K_2 + 9\ H_2O$.
$(SO_4)_3La_2 + SO_4(NH_4)_2 + 8\ H_2O$.
$(SeO_4)_3La_2 + SeO_4(NH_4)_2 + 9\ H_2O$.
$(SO_4)_3La_2 + SO_4Na_2 + 3\ H_2O$.
$(SeO_4)_3La_2 + SeO_4Na_2 + 4\ H_2O$.
$(SO_3)_3La_2 + 4\ H_2O$.
$(SeO_3)_3La_2 + 3\ SeO_2 + 5\ H_2O$. Krystallinisches Pulver.
$(S_2O_6)_3La_2 + 24\ H_2O$. Hexagonale Krystalle.
$(CO_3)_3La_2 + 8\ H_2O$. (Lanthanit.)
$(CO_3)_3La_2 + 3\ H_2O$.
$La(Ce)^{Fl}_{O_2}CO$. Hamartit, nach den Analysen von Nordenskiöld.
$(C_2O_4)_3La_2 + 9\ H_2O$. Weifses krystallinisches Pulver.
$(C_4H_4O_4)_3La_2 + 5\ H_2O$.
$(C_4H_4O_6)_3La_2 + 3\ H_2O$.
$P_2O_7HLa + 3\ H_2O$.

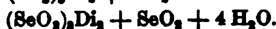
Wenn, wie hier geschehen, das Lanthan dreiatomig angenommen wird, so haben dann die Metalle Yttrium, Lanthan die nämlichen numerischen Beziehungen ihrer Atomgewichte wie Rubidium und Cäsium, oder Strontium und Baryum:

Rb = 85·4	Sr = 87·6	Y = 89·55
Cs = 133	Ba = 137	La = 139.

Auch das *Didym* ist von P. T. Cleve (1) untersucht worden. Das Didymoxyd wird, wie schon bei Lanthan bemerkt, durch fractionirte Fällung der salpeters. Lösung rein erhalten. Das basische Didymnitrat wird zuletzt in sehr wenig lösliches Formiat übergeführt und aus diesem durch Glühen reines Didymoxyd erhalten. Das *Atomgewicht,* wie bei Lanthan bestimmt, ergab sich als Mittel von 6 Bestimmungen zu 147·01 (Maxim. = 147·23, Minim. = 146·65). Marignac fand 143·6 bis 144. Cleve hat untersucht :

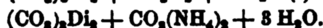
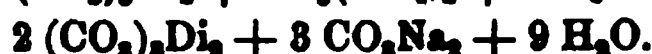
Di_2O_3. Schmutzigblaues Pulver. Spec. Gew. = 6·852.
$DiCl_3 + 6 H_2O$. Voluminöse Krystalle.
$DiBr_3 + 6 H_2O$. Grofse, gut ausgebildete Prismen.
$DiCl_3 + PtCl_4 + 11 H_2O$. Orangefarbene Prismen.
$DiCl_3 + AuCl_3 + 10 H_2O$. Schöne orangefarbene Tafeln.
$2 DiCl_3, 3 AuCl_3 + 20 H_2O$ (?). Grofse dunklere Krystalle.
$DiBr_3, AuBr_3 + 9 H_2O$. Grofse dunkelbraune Krystalle.
$2 DiFl_3 + H_2O$ (?) Gelatinöser unlöslicher Niederschlag.
$2 Di(CN)_3, 3 Pt(CN)_2 + 18 H_2O$. Schmutziggelbe Prismen.
$\left.\begin{matrix}Di\\K\end{matrix}\right\}(CN)_6Fe + 4 H_2O$ (?). Weifses Pulver.
$Di(CNS)_3 + 6 H_2O$. Zerfliefsliche Nadeln.
$(NO_3)_3Di + 6 H_2O$.
$(ClO_4)_3Di + 9 H_2O$. Rothe, sehr zerfliefsliche Nadeln.
$(JO_3)_3Di + 2 H_2O$. Fast weifser voluminöser Niederschlag.
$JO_5Di + 4 H_2O$.
$(CO_2H)_3Di$. Rothes krystallinisches Pulver.
$(C_2H_3O_2)_3Di + 8 H_2O$. Grofse, gut ausgebildete Krystalle, isomorph mit Erbium- und Yttriumacetat.
$(SeO_4)_3Di_2 + 5 H_2O$. Glänzende, schön rothe Nadeln.
$(SeO_4)_3Di_2 + 8 H_2O$. Grofse, sehr leicht lösliche Krystalle.
$(SeO_4)_3Di_2 + 3 SO_4K_2$. Röthliches krystallinisches Pulver.
$(SO_4)_3Di_2 + 4 SO_4K_2$ (?).
$(SeO_4)_3Di_2 + SeO_4K_2 + 9 H_2O$. Kleine, gut ausgebildete Krystalle.
$(SO_4)_3Di_2 + SO_4(NH_4)_2 + 8 H_2O$.
$(SeO_4)_3Di_2 + SeO_4(NH_4)_2 + 6 H_2O$.
$(SO_4)_3Di_2 + SO_4Na_2 + 2 H_2O$.
$(SeO_4)_3Di_2 + SeO_4Na_2 + 4 H_2O$.

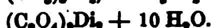
(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 246.


$(SO_4)_3Di_2 + 8\ H_2O$.

$(SeO_3)_3Di_2 + SeO_2 + 4\ H_2O$.

$(S_2O_6)_3Di_2 + 24\ H_2O$. Grofse hexagonale Krystalle.

$(CO_3)_3Di_2 + H_2O$. Röthliches krystallinisches Pulver.

$(CO_3)_3Di_2 + CO_3K_2 + 6\ H_2O$ (?).

$(CO_3)_3Di_2 + CO_3(NH_4)_2 + 8\ H_2O$.

$2\ (CO_3)_3Di_2 + 3\ CO_3Na_2 + 9\ H_2O$.

$(CO_3)_3Di_2,\ 2\ CO_3Na_2 + 8\ H_2O$.

$(C_2O_4)_3Di_2 + 10\ H_2O$.

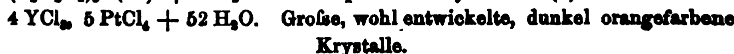
$(C_2O_4)_3Di_2 + C_2O_4K_2 + 4\ H_2O$.

$(C_4H_4O_6)_3Di_2 + 6\ H_2O$.

$(P_2O_7)_3Di_4 + 6\ H_2O$.

Die fortgesetzten Untersuchungen P. T. Cleve's (1) über *Erbium und Yttrium* haben Ihn dazu geführt, diese Metalle nicht, wie Er (2) früher annahm, als zweiatomig, sondern wie Lanthan und Didym als dreiatomig aufzufassen. Die *Atomgewichte* sind dann also Y = 89·55, Er = 170·55. Cleve beschreibt :


$(CO_3)_2Y(NH_4) + H_2O$.

$(C_2H_3O_2)_3Y(Er) + 4\ H_2O$. Isomorph mit Didymacetat (3).

$4\ YCl_3,\ 5\ PtCl_4 + 52\ H_2O$. Grofse, wohl entwickelte, dunkel orangefarbene Krystalle.

$ErCl_3 + PtCl_4 + 11\ H_2O$. Grofse, sehr zerfliefsliche Krystalle.

$YCl_3,\ 2\ AuCl_3 + 16\ H_2O$. Grofse, sehr lösliche Krystalle.

$ErCl_3,\ AuCl_3 + 9\ H_2O$.

$ErCl_3 + 5\ HgCl_2 + n\ H_2O$ (n = 6 ?). Zerfliefsliche Hexaëder.

$Y(CNS)_3 + 3\ Hg(CN)_2 + 12\ H_2O$.

$Er(CNS)_3 + 3\ Hg(CN)_2 + 12\ H_2O$.

$3\ Er_2O_3,\ 4\ N_2O_5 + 20\ H_2O$.

$(CO_2H)_3Y + 2\ H_2O$.

$(CO_2H)_3Er + 2\ H_2O$.

$(SeO_4)_3Y_2 + 8\ H_2O$ und $+ 9\ H_2O$.

$(SeO_4)_3Er_2 + 8\ H_2O$ und $+ 9\ H_2O$. Isomorph mit dem vorhergehenden.

$(SeO_4)_2YK + 3\ H_2O$.

$(SeO_4)_2ErK + 4\ H_2O$.

$(SeO_4)_2YNH_4 + 3\ H_2O$.

$(SeO_4)_2ErNH_4 + 3\ H_2O$.

$(SO_4)_2Er(NH_4) + 4\ H_2O$.

$(SO_4)_4ErNa_5 + 3^1/_2\ H_2O$.

$(CO_3)_4ErNa_5 + 18\ H_2O$.

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 344. — (2) Jahresber. f. 1873, 263. — (3) Diese Salze wurden schon von Cleve und Höglund (Jahresber. f. 1873, 263) dargestellt.

M. Delafontaine (1) spricht sich gegen die von Cleve angenommene *Dreiwerthigkeit der Metalle Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium* aus. So wird z. B. das Cadmiumsulfat mit $^{8}/_{5}$ aq von vielen Krystallographen als isomorph mit Didym- und Yttriumsulfat bezeichnet. Cer-, Lanthan- und Didymbromat krystallisiren in hexagonalen Prismen und zeigen mit den meisten der Metalle der Magnesiumreihe, welche dem regulären System angehören, die nämliche Beziehung, welche Marignac mehrmals bei denjenigen Verbindungen gefunden hat, welche erwiesenermaafsen die nämliche Constitution haben. Die Erden des Gadolinit und Cerit zählen ferner nach den Alkalien mit zu den stärksten Basen, sie vereinigen sich direct mit Wasser, unter heftiger Wärmeentwicklung mit Säuren und bilden leicht und gut krystallisirende kohlens. Salze. Alle diese Beziehungen zeigen dagegen die Sesquioxyde nicht.

P. T. Cleve (2) hat eine Untersuchung über *Thorium* veröffentlicht. Das *Atomgewicht* desselben ergab sich aus den Analysen von wasserfreiem Sulfat im Mittel von 6 Bestimmungen zu 233·8 (Maxim. 234·4, Minim. 233·04), aus den Analysen des Oxalats zu 233·97 (Maxim. 234·24, Minim. 233·64). Berzelius fand das Atomgewicht = 237·28, Delafontaine = 231·52, Chydenius = 231·39 (wenn das Oxyd = ThO_2). Das *Thoriumoxyd*, durch Glühen des Hydrats erhalten, ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in warmer concentrirter Schwefelsäure. Erhitzt man das durch Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd mit überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure und vertreibt den Ueberschufs der anscheinend nicht einwirkenden und nicht lösenden Säuren durch Erhitzen auf dem Wasserbad, so ist der Rückstand in reinem Wasser völlig löslich. Diese Lösung erscheint im reflectirten Licht weifs, wie verdünnte Milch oder wie eine Lösung von Glycogen, durch wenig hinzugefügte Säure- oder Salzlösung entsteht ein geronnener Niederschlag, der sich in reinem Wasser wieder löst. Die Lösung giebt mit Ammoniak

(1) N. Arch. ph. nat. 51, 45. — (2) Bull. soc. chim. [2] 21, 116.

einen voluminösen Niederschlag, welcher Thoriumoxydhydrat ähnlich ist, aber sich in Säuren, selbst in kochenden, nicht löst. Bei Anwendung von Salzsäure zur Bildung des in Wasser löslichen Körpers (es bildet sich dabei immer etwas des normalen Chlorids) hat dieser durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Th_4O_7(OH)_2$. Das *normale Hydrat* hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Th(OH)_4$. *Thoriumchlorid* $ThCl_4 + 8\,H_2O$. Wird durch Zersetzung von schwefelsaurem Thorium mit Chlorbaryum erhalten. Sehr zerfließliche weiße Nadeln. *Thoriumkaliumchlorid* $2\,ThCl_4$, KCl, $18\,H_2O$. Kleine farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. *Kieselflußsaures Thorium.* Thoriumhydroxyd mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt giebt eine krystallinische halbdurchscheinende Masse, welche über Schwefelsäure Flußsäure und Kieselfluor verliert. Es ist im Ueberschuß von Kieselflußsäure nicht löslich. *Platincyanwasserstoffsaures Thorium* $Pt_2Cy_8Th + 16\,H_2O$. Gelbgrüne gut ausgebildete Prismen des orthorhombischen Systems. Sehr löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser. Es verliert bei 100° oder über Schwefelsäure $14\,H_2O$. *Ferrocyanthorium* $FeCy_6Th + 4\,H_2O$. Weißes Pulver. *Schwefelcyanthorium.* Die Lösung von Thoriumhydroxyd in Schwefelcyanwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen eine klebrige Masse. Sie giebt mit Cyanquecksilber einen amorphen Niederschlag $Th{(OH)_3 \atop CyS} + HgCy_2 + H_2O$. Beim Erkalten des Filtrats bilden sich perlmutterglänzende Schuppen des Doppelsalzes $Th{OH \atop (CyS)_3} + 3\,HgCy_2 + 12\,H_2O$. *Thoriumnitrat* $(NO_3)_4Th + 12H_2O$. Große durchsichtige sehr hygroskopische Tafeln, welche über Schwefelsäure $8\,H_2O$ verlieren. *Thoriumperchlorat* und *-chlorat.* Seifenartige hygroskopische Massen. Die Lösung des *Thoriumbromats* zersetzt sich beim Verdunsten im Vacuum. *Thoriumjodat* $(JO_3)_4Th$. Weißer amorpher Niederschlag. *Natrium-Thoriumcarbonat* $(CO_3)_2Th, 3\,CO_3Na_2 + 12\,H_2O$. *Thoriumsulfat* a) $(SO_4)_2Th + 9\,H_2O$. Klinorhombische Krystalle. In Wasser sehr wenig, in Alkohol nicht löslich. Es verliert über Schwefel-

säure 7 H_2O. b) $(SO_4)_2Th + 8 H_2O$ und c) $(SO_4)_2Th + 3 H_2O$. *Natrium-Thoriumsulfat* $(SO_4)_3Th, SO_4Na_2 + 6 H_2O$. Dünne Nadeln. *Ammonium-Thoriumsulfat* $(SO_4)_2Th, SO_4(NH_4)_2$. In Wasser und Ammoniumsulfat lösliche Prismen. *Thoriumsulfit* $(SO_3)_2Th + H_2O$. *Thoriumseleniat* $(SeO_4)_2Th + 9 H_2O$. Voluminöse Krystalle, an der Luft unveränderlich. Verlieren bei 120° 8 H_2O. *Thoriumselenit* $(SeO_3)_2Th + H_2O$. Weifser amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Thoriumorthophosphat* a) $(PO_4)_2ThH_2 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag. b) $(PO_4)_4Th_3 + 4 H_2O$. Voluminöser Niederschlag. *Thoriumpyrophosphat* $P_2O_7Th + 2 H_2O$. *Natrium-Thoriumpyrophosphat* $(P_2O_7)_2ThNa_4 + 2 H_2O$. *Thoriumformiat* $(CHO . O)_4Th + 3 H_2O$. Platte gut entwickelte Prismen. Verliert über Schwefelsäure 2 H_2O bei 100° 3 H_2O. *Thoriumacetat*. Mikroskopische Nadeln. *Thoriumoxalat* $(C_2O_4)_2Th + 2 H_2O$. In Wasser unlöslich. *Natrium-Thoriumoxalat* $(C_2O_4)_2Th, 2 C_2O_4K_2 + 4 H_2O$. Wird durch Wasser zersetzt. *Thoriumtartrat* $(C_4H_4O_4)_4Th_3\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\O_8\end{matrix}\right. + 5 H_2O$. Weifses Pulver, verliert bei 100° alles Wasser. *Kalium-Thoriumtartrat* $(C_4H_6O_6)_3Th, K_2$. Das Thorium ist mit keinem andern Elemente isomorph.

M. Delafontaine (1) hat einige Beobachtungen gemacht, welche Ihm für die Existenz des von Mosander entdeckten *Terbiums* zu sprechen scheinen.

C. Jehn und H. Hintze (2) haben eine merkwürdige *Oxydation des metallischen Aluminiums* beobachtet. Ein Stück Aluminium wurde stark auf weifsem weichem Leder gerieben, welches zur Umhüllung einer Quecksilbersendung gedient hatte und in Folge dessen damit imprägnirt war. Die geriebene Metallfläche erwärmte sich, wurde matt, und nach wenigen Augenblicken wucherten aus derselben weifsliche, allmählich 3 cm hoch werdende Wülste heraus, die sich bei der Untersuchung als reine Al_2O_3 erwiesen. Aluminium für sich ohne Quecksilber gerieben oxydirte sich nicht.

(1) N. Arch. ph. nat. **51**, 48. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1498.

A. H. Church (1) hat den *Aluminiumgehalt der Asche einiger Kryptogamen* bestimmt. Die Analysen wurden unter Anwendung von aus Natrium bereitetem Natron und Benutzung von Silbergefäſsen statt solchen von Glas ausgeführt :

	Aschenprocente der trockenen Pflanzen	100 Th. Asche enthalten SiO_2	Al_2O_3
Lycopodium alpinum	3·68	10·24	33·50
Lycopodium clavatum	2·80	6·40	15·24
Lycopodium Selago	3·20	2·58	7·29
Selaginella Martensii	11·66	41·08	0·26
Selaginella spinulosa	3·44	6·67	keine
Equisetum maximum	20·02	62·95	keine
Ophioglossum vulgatum	8·25	5·32	keine
Psilotum triquetrum	5·06	3·77	Spur (?)

Einige Lehrbücher der Chemie geben an, daſs beim Versetzen von Alaunlösung mit Boraxlösung eine Fällung von borsaurer Thonerde entstehe. Dieſs ist nach C. Jehn (2) nicht der Fall; es wird *nur Thonerde* gefällt und zwar quantitativ. Jehn nimmt an, daſs zuerst Aluminiumhydrometaborat abgeschieden wird, welches dann im status nascendi in Thonerde und freie Borsäure zerfallen soll.

A. Welkow (3) hat durch Auflösen von Aluminium in Salzsäure und Zusatz der genügenden Menge Platinchlorid beim Eindampfen über Schwefelsäure ein *Aluminiumplatinchlorid* $AlPtCl_7 + 15 H_2O = Al_2Cl_6 + 2 PtCl_4 + 30 H_2O$ in orangegelben, säulenförmigen, bis einen halben Zoll langen Krystallen erhalten. Nach Messungen von A. Schrauf gehören dieselben zum triklinen System und zeigten folgende Flächen : 100, 010, 210, 310, $1\bar{1}0$, $2\bar{1}0$, 101, $11\bar{2}$, $3\bar{2}3$, $31\bar{1}$. Paramenterverhältniſs : a : b : c = 1 : 0·6418 : 0·5373. Das Aluminiumplatinchlorid ist hygroskopisch, leicht in Wasser und Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich. Es schmilzt bei 52° und erstarrt bei derselben Temperatur. Auf 120° erhitzt verliert das Salz 29·12 Proc. Krystallwasser, welches 24 Mol. entspricht, die übrigen

(1) Chem. News **30**, 137. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 675. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 304.

6 Mol. sind Constitutionswasser und lassen sich erst bei einer Temperatur von über 200° austreiben, bei gleichzeitiger Zersetzung der ganzen Verbindung. Eine Lösung des Salzes mit Zink zusammengebracht entwickelt Wasserstoffgas, es scheidet sich das Platin vollständig und nach kurzer Zeit auch Aluminiumhydroxyd ab.

A. Welkow (1) hat auch ein dem beschriebenen Aluminiumplatinchlorid analoges *Aluminiumpalladiumchlorür* $AlPdCl_6 + 10 H_2O = Al_2Cl_6 + 2 PdCl_2 + 20 H_2O$ dargestellt. Es scheidet sich beim Verdampfen einer mit Palladiumchlorür versetzten Lösung von Aluminium in Salzsäure in tiefbrauen, säulenförmigen Krystallen aus. Dieselben gehören nach A. Schrauf zum monoklinen System und haben die Flächen: 010, 120, 101, $\bar{3}22$. Parameterverhältnifs : a : b : c = 1 : 1·80 : 0·505. Das Aluminiumpalladiumchlorür ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; auch in wasserfreiem Aether zerfliefst es. Auf 140° erhitzt giebt es nicht die gesammte Menge seines Krystallwassers ab; ein Versuch gab 29·74 Proc., welches 16 Mol. entspricht. Die rückständige Menge kann erst bei einer höheren Temperatur ausgetrieben werden, wobei die ganze Verbindung zersetzt wird.

O. Reynolds (2) bespricht die Einwirkung von Säuren auf *Eisen*. Johnson hatte früher gefunden, dafs Eisendraht oder Stahldraht durch Schwefelsäure eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten hatten. Die Drähte waren verkürzt, brüchig geworden und hatten an Gewicht zugenommen. Brachte man Bruchstücke dieser Drähte mit Wasser zusammen, so entwickelte sich Wasserstoffgas. Nach Reynolds rühren alle diese Erscheinungen daher, dafs der Draht unter Einwirkung der Säure Wasserstoff aufgenommen hat. Aehnliche Betrachtungen hat auch D. Sevoz (3) mitgetheilt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 802. — (2) Instit. 1874, 270. — (3) Compt. rend. **79**, 952.

Crolas (1) stellt ein *schwefelfreies Ferrum hydrog. red.* in der Weise dar, daſs Er Eisenchlorür vermittelst Chlorbaryum von allem etwa vorhandenem Sulfat befreit, durch Umkrystallisiren einen Ueberschuſs von Chlorbaryum beseitigt und dann mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag läſst sich durch einfaches Glühen vollständig von zurückgehaltenem Chlorammonium befreien und wird dann durch reines Wasserstoffgas reducirt. Zur Prüfung dieses Eisens auf Schwefel darf man sich nicht der Schwefelsäure bedienen, da diese secundär, durch Reduction gebildeter schwefliger Säure, zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben kann. Am sichersten bedient man sich der Oxalsäure.

E. Hoffmann (2) bespricht das *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* der Pharm. germ. Er schlägt vor, bei dem in der Pharmacopöe aufgenommenen Syrup. ferr. oxydat. den Zuckersyrup durch Glycerin zu ersetzen.

L. Bell (3) hat die *Einwirkung eines Gemisches von Kohlensäure und Cyan auf Eisenoxyd* studirt. Dieselbe ist bei einer hohen Temperatur eine stark reducirende, stärker als die eines Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit einem Volum Cyan und 6 Vol. Kohlensäure entzieht man bei 685° bis 710° F. dem Eisenoxyd 79·9 Proc. seines Sauerstoffgehalts und erhält 56·3 Proc. des metallischen Eisens. Vermehrt man das Verhältniſs der Kohlensäure bis auf 15 Vol., so erhält man 6·5 Proc., vermehrt man es bis auf 30 Vol., nur 0·9 Proc. des metallischen Eisens. Gleichzeitig setzt sich ein Theil der gebildeten Kohle in dem reducirten Eisen ab.

T. L. Phipson (4) giebt an, daſs durch Fällung von Eisenchlorid, welches freies Chlor oder etwas Natriumhypochlorit enthält, durch gelbes Schwefelammonium ein *Eisensesquisulfid* von der Zusammenzetzung $2\,Fe_2S_3 + 3\,H_2O$ entstehe. Das-

(1) Compt. rend. **78**, 977. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 134. — (3) Instit. 1874, 352; Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science 51. — (4) Chem. News **30**, 139; Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science 66.

selbe bildet einen tief grünen flockigen Niederschlag, welcher auf dem Filter nach dem Auswaschen beinahe schwarz erscheint. Wird das Sulfid nach dem Trocknen mit einem weifsen Pulver, z. B. Kreide, gemischt, so tritt die grüne Farbe deutlich hervor. Es ist in ammoniakalischem Wasser löslich und scheidet sich nach dem Verdunsten des Ammoniaks wieder aus; auch in alkoholischem Ammoniak ist es löslich. Die Lösung ist smaragdgrün, vollständig klar und läfst sich filtriren. In einer Mischung von Schwefelammonium und sehr verdünntem Natriumhypochlorit (? A. M.) ist es nur wenig löslich. In Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sofort zu Eisenchlorid Fe_2Cl_6 (? A. M.).

T. Bolas (1) beschreibt ein *Eisenoxydulanhydrosulfat* FeS_2O_7. Es scheidet sich als weifses Pulver aus einer Mischung von 9 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. gesättigter wässeriger Eisenvitriollösung beim Erkalten ab. Durch Absaugen auf einem Bunsen'schen Filter und Trocknen über Schwefelsäure auf einer porösen Thonplatte wird es fast ganz rein erhalten. Das Pulver erscheint unter dem Mikroskop als aus prismatischen, dem Glaubersalz ähnlichen Krystallen bestehend. Der Luft ausgesetzt absorbirt es rasch Feuchtigkeit, indem die Prismen zu körnigen Kryställchen zerfallen. Letztere haben vielleicht die Zusammensetzung $FeSO_4$, $6 H_2O$. Mit Wasser übergossen verwandelt sich das Anhydrosulfat in grünen Vitriol $FeSO_4$, $7 H_2O$.

E. Biltz (2) macht darauf aufmerksam, dafs das an Mohr (3) *übersandte Salze* $Na_2SO_4 + FeSO_4 + 4 H_2O$ schon von Gräger (4) beschrieben sei. Zur Darstellung desselben löst man krystallisirten Eisenvitriol unter Zusatz von 2 Proc. verdünnter Schwefelsäure in seinem gleichen Gewicht heifsem Wasser und fügt sein Aequivalent krystallisirtes schwefels. Natron (auf 88·8 Th. Eisenvitriol also 100 Th. des letzteren) hinzu. Hierauf

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, März 1874; Ann. Chem. Pharm. **172**, 106. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 124. — (3) Jahresber. f. 1873, 266. — (4) N. Jahrb. Pharm. 1872, 129.

bringt man das Ganze zum Kochen und läfst nun bei gelindem Sieden und fortdauerndem Rühren eindampfen. Das sich ausscheidende Doppelsalz wird nach dem Abtropfen und Abwaschen mit wenig Wasser abgeprefst, dann an warmer Stubenluft und erst zuletzt bei 100° getrocknet. Es verliert bei 100° kein Krystallwasser.

Bei dem Pyrmonter Stahlbrunnen tritt der Eisengeschmack bei einer Temperatur von 12 bis 13° nicht sehr deutlich hervor. Erwärmt man aber, so erhöht sich proportional der Eisengeschmack, bis er bei 40° höchst unangenehm ist. Nach F. Caro (1) rührt diese Erscheinung von *einer Umsetzung* her, indem kohlens. Eisenoxydul und schwefels. Kalk sich in höherer Temperatur zu *schwefels. Eisen* und kohlens. Kalk umsetzen.

G. A. Bertels (2) beobachtete beim Erkalten einer mit Salpetersäure gerade oxydirten und mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenoxydulsulfat, nachdem dieselbe längere Zeit gekocht hatte, eine Ausscheidung von *schwefels. Eisenoxyd* Fe_2O_3, $3 SO_3$, $10 H_2O$ in rhombischen Blättchen von perlmutterartigem Ansehen.

Nach R. Rother (3) bildet sich durch Fällen einer concentrirten Eisenoxydsulfatlösung mit doppelt-kohlens. Natron ein *Eisenoxycarbonat* von der Zusammensetzung $Fe_2(CO_3)_3$, $4Fe_2(OH)_6$, Fe_2O_3. Dasselbe ist ein dichter Niederschlag, der sich leicht auswaschen läfst und auch nach dem Trocknen sich leicht in Säuren (auch in organischen Säuren) löst.

G. Polk (4) bespricht die in pharmaceutischer Hinsicht wichtigen Präparate von *phosphors. Eisen*.

Nach H. Vohl (5) ist das von Leras unter dem Namen *„Phosphate de fer soluble ou pyrophosphate de fer et de soude“* in den Handel gebrachte Geheimmittel eine Auflösung von 5 g *Eisenvitriol* und 10 g krystallisirtem *pyrophosphors. Natron* in

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 145. — (2) Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Hilger 20. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 576. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 594 und 609 und 629. — (5) Arch. Pharm. [3] 5, 14.

1 l Wasser. Der Werth eines von Leras zum Preis von 25 Sgr. verkauften Fläschchens beträgt etwa 2 Sgr. 2 Pf.

Millot (1) hat *Phosphate von Eisen und Aluminium* dargestellt. Die Verbindung P_2O_5, Fe_2O_3, $5\,H_2O$ ist der bekannte Niederschlag, welchen ein Ueberschufs von phosphors. Natron in einem Eisenoxydsalz hervorbringt. Beim Glühen entsteht daraus das wasserfreie Salz $P_2O_5Fe_2O_3$, welches in Säuren unlöslich ist und von Alkalien zersetzt wird. Das früher von Rammelsberg dargestellte Salz $3\,P_2O_5, 2\,Fe_2O_3, 10\,H_2O$ erhält man einfach und in jeder beliebigen Menge, wenn man Eisenoxyd mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure in der Kälte oder in der Wärme behandelt, Wasser zusetzt, filtrirt und das Filtrat zum Kochen erhitzt. Der entstehende Niederschlag bei 100° getrocknet ist das gesuchte Salz. Beim Glühen verliert es alles Wasser und ist in Säuren nicht mehr löslich. Das Salz $2\,P_2O_5$, $Fe_2O_3 + 8\,H_2O$ endlich entsteht unter anderem beim Behandeln des vorhergehenden mit zwei Aeq. Phosphorsäure. Auf ganz entsprechende Weise entstehen *die Thonerdesalze* P_2O_5, $Al_2O_3, 5\,H_2O$; $3\,P_2O_5, 2\,Al_2O_3, 20\,H_2O$ und $2\,P_2O_5, Al_2O_3, 8\,H_2O$.

Terreil (2) hat durch Einwirkung einiger Metalle auf wasserfreies Manganchlorür (durch Glühen von ausgetrocknetem Manganchlorür im Salzsäurestrom erhalten) *Manganlegirungen* erhalten. Mit *Aluminium* bildet sich Mn_3Al. Diese Legirung ritzt das Glas, ihr Bruch erinnert an den von amalgamirtem Zink. Die *Manganmagnesiumlegirung* ist weniger hart. *Zink* wirkt unter Explosion auf Manganchlorür ein.

In Bezug auf das *übermangans. Kali* hält es Terreil nicht für unwahrscheinlich, dafs dieses ein saures mangans. Kali $KHMnO_4$ sei.

T. L. Phipson (3) bemerkt bezüglich der letzten Behauptung, dafs Er diese Ansicht schon 1860 ausgesprochen habe (4), dafs derselben aber vielerseits heftig widersprochen sei.

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 242. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 289. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 485. — (4) Jahresber. f. 1860, 166; vgl. Jahresber. f. 1870, 995.

E. J. Maumené (1) hat das *übermangans. Kali* aufs neue analysirt und die bekannte Formel $KMnO_4$ bestätigt.

R. Böttger (2) beschreibt die *oxydirenden Eigenschaften eines Gemisches von übermangans. Kali* und concentrirter Schwefelsäure. Schon beim bloſsen Contact dieses Gemisches mit einer groſsen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, entsteht Explosion und Entflammung. Man bringt dazu am besten 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Schälchen und berührt sie dann mit so viel von genanntem Gemisch, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten massigen Glasstabes hängen bleibt. Folgende Oele verursachen so Explosion: *Thymianöl, Muskatblütenöl, rectificirtes Terpentinöl, Spicköl, Cimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl.* Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Flieſspapier geträpfelt und dann mit dem Gemisch berührt wird, eine Entzündung gewöhnlich ohne Explosion: *Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürznelkenöl* (unter schwachem Prasseln), *Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl. Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chlorelayl, Schwefelkohlenstoff* entzünden sich blitzschnell und ohne Explosion. *Trockenes Flieſspapier* fängt an zu glimmen unter Ausstoſsung von rothen Dämpfen; *Baumwolle* entzündet sich, *Schieſsbaumwolle* dagegen und *Schieſspulver* nicht. Reibt man staubtrockenes übermangans. Kali mit trockener *Gallussäure* in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprühen; mit *Tannin* erfolgt bei gleicher Behandlung Entzündung, meist mit Flamme. Auch *Steinkohlenleuchtgas* (3) läſst sich mit dem Gemisch von übermangans. Kali und Schwefelsäure entzünden.

Nach J. Biel (4) enthält das von Paris aus in den Handel gebrachte *übermangans. Zink* 92 Proc. schwefels. Zink.

Zur *Regeneration von Manganrückständen* zu Mangansuper-

(1) Compt. rend. **78**, 177. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 156; N. Rep. Pharm. **23**, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 179. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 97.

oxyd benutzt F. Kuhlmann (1) *Stickoxydgas*. Erhitzt man salpeters. Manganoxydul auf 200°, so hinterbleibt reines Mangansuperoxyd. Wenn die entweichenden Gase, genügend mit Luft vermischt, gefälltem Manganoxydulhydrat zugeführt werden, so entsteht eine neue Menge Nitrat u. s. w. Das Stickoxyd wird, wie directe Versuche lehrten, durch Manganoxydulhydrat niemals zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt.

D. Gernez (2) hat gefunden, dafs eine erhitzte *grüne Lösung von Chromalaun*, welche bekanntlich für sich keine Krystalle von Chromalaun wieder bildet, beim Hinzubringen eines Krystalles von Chromalaun, oder auch eines anderen Alauns wieder violetten Chromalaun absetzt.

H. Schiff (3) hat Seine von E. Hintz (4) verworfene Methode zur *Darstellung von Chromsuperoxyd* durch Abdampfen eines Gemenges von Kaliumdichromat und Oxalsäure mit Salpetersäure durch Guareschi wiederholt prüfen lassen und bezeichnet dieselbe als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende. Er betrachtet das Chromsuperoxyd als *Chromchromat* $Cr(Cr_2O_2)O_4$ und bespricht die *Constitution einiger anderer Chromverbindungen*.

R. Böttger (5) macht darauf aufmerksam, dafs ein *galvanischer Ueberzug von Nickel* nicht die Porosität des Goldüberzuges besitzt, deshalb Eisen besser vor Rost schützt, als Gold.

A. Terreil (6) giebt eine Vorschrift zur *Darstellung reiner Nickelsalze aus käuflichem Nickelmetall*. Man löst das Nickelmetall, welches meistens Kupfer, Eisen und geringe Mengen von Arsen enthält, in dem sieben- bis achtfachen Königswasser, verdunstet bis zur Trockne und zieht mit Wasser aus. Nachdem man von zurückgebliebenem arsens. Eisen abfiltrirt, bringt man das Filtrat mit metallischem Eisen zusammen, auf welchem sich sofort alles vorhandene Kupfer niederschlägt. Das gelöste

(1) Dingl. pol. J. **211**, 25. — (2) Compt. rend. **79**, 1332. — (3) Ann. Chem. Pharm. **171**, 116; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 81 und 591; Gazz. chim. ital. 1874, 120. — (4) Jahresber. f. 1873, 266. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1537. — (6) Compt. rend. **79**, 1495.

Eisen wird darauf mit Chlor oder Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs alles Eisen und Nickel als schwefels. Salz vorhanden ist. Darauf verdampft man zur Vertreibung aller Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fällt das Eisen in der Siedehitze durch kohlens. Baryt. Dadurch werden auch die letzten Spuren des Arsens mit niedergerissen. Das Filtrat enthält nun nur reines Nickelsulfat, welches durch Eindampfen im Zustande vollkommener Reinheit erhalten wird.

R. Schenk (1) hat auf ähnliche Weise, wie Er früher (2) ein Drittel-Phosphoreisen erhalten, ein *Viertel-Phosphornickel* dargestellt. Zu einer kochenden, Phosphorwasserstoff entwickelnden Kalilösung wurde eine Auflösung von Nickelchlorür hinzugesetzt, welche so viel Weinsäure enthielt, dafs durch Kali kein Niederschlag entstand. Nach wenigen Minuten entstand eine kleine Menge eines tief schwarzen, in Säuren unlöslichen Körpers, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung des Phosphorwasserstoffs vermehrte. Nach etwa anderthalb Stunden wurde die Entwickelung des Phosphorwasserstoffs durch Zusatz einer beträchtlichen Menge heifsen Wassers unterbrochen, nach dem Absetzen die alkalische Flüssigkeit decantirt, die Phosphorstücke so viel als möglich entfernt, nochmals mit verdünnter Kalilösung zur Entfernung von dem letzten Rest des Phosphors gekocht und nun der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die zurückbleibende schwarze Masse wurde dann nochmals mit verdünnter Salzsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Im Wasserstoffstrom getrocknet hatte nun die Verbindung die Zusammensetzung Ni_4P_3. Diefs Viertel-Phosphornickel löst sich sehr langsam in verdünnter Salzsäure, gegen concentrirte Salpetersäure verhält es sich wie Eisen, während es sich in der verdünnten Säure beinahe augenblicklich auflöst. Von Königs-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 204; Chem. Soc. J. [2] 12, 214. — (2) Jahresber. f. 1878, 267.

wasser, sowie von Schwefelsäure wird die Substanz zuweilen schnell, zuweilen langsam aufgelöst. Sie ist nicht magnetisch. — Behandelt man Nickelchlorür ohne Zusatz von Weinsäure mit nascirendem Phosphorwasserstoff, so bildet sich ein *Oxyphosphoret*, vielleicht $Ni_4P_2O_4$.

W. N. Hartley (1) hat Mittheilungen über die *Bromide* und *Jodide* des *Kobalts* gemacht. Metallisches Kobalt mit Brom und etwas Wasser zusammengebracht löst sich nach einiger Zeit vollständig auf, unter Bildung einer purpurfarbenen Lösung, welche bei der Concentration blau wird. Ueber Schwefelsäure uuter einer Glocke bilden sich daraus purpurrothe prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $CoBr_2$, 6 H_2O. Diese schmelzen bei 100°, verlieren Wasser und beim Erkalten entsteht das Hydrat $CoBr_2$, 2 H_2O als purpurblaue Masse. Bei 130° entweicht alles Wasser und es hinterbleibt amorphes glänzend grünes *Bromid* $CoBr_2$. — Das auf ähnliche Weise dargestellte *Jodid* bildet nach dem Verdampfen der Lösung grüne Krystalle von der Zusammensetzung CoJ_2, 2 H_2O. Das Salz ist äufserst zerfliefslich, noch mehr als Chlorcalcium. Bei 100° getrocknet verliert es continuirlich an Gewicht, indem ein Theil des Jods entweicht und durch Sauerstoff ersetzt wird. Verdampft man die Lösung des Jodids bis sie grün geworden und kühlt sie dann bis 16° ab, so nimmt sie eine braune Farbe an und es schiefsen nach ein oder zwei Tagen breite hexagonale Prismen des Hydrats CoJ_2, 6 H_2O an. Diefs Salz verliert bei 130° das Wasser und es hinterbleibt schwarzes, dem Graphit ähnliches Jodid CoJ_2.

Clowes (2) bemerkt hierzu, dafs eine verdünnte Lösung von *Kobaltchlorid*, welche bei 100° die Farbe nicht ändert, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf eine höhere Temperatur blau wird.

Ch. Tichborne (3) erwidert später hierauf, dafs letztere Thatsache schon früher von Ihm (4) festgestellt sei.

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 214; Chem. News **29**, 161. — (2) Chem. News **29**, 161. — (3) Chem. News **29**, 184. — (4) Jahresber. f. 1872, 27.

S. P. Sharples (1) bespricht die Bildung von *Zinkkrystallen* an der erhitzten Stelle einer thermoëlektrischen Batterie, welche aus einer Legirung von Zink und Antimon einerseits und Silber andererseits zusammengesetzt war.

J. L. Davies (2) giebt an, daſs wenn man zu einer Lösung von *Zinkchlorid* nur so viel Ammoniak hinzufügt, daſs der zuerst entstandene Niederschlag sich gerade wieder löst, durch Zusatz von viel Wasser das Zink als gelatinöser Niederschlag wieder gefällt wird. In der Kälte ist die Fällung nicht vollständig, vielleicht aber bei anhaltendem Kochen.

Behandelt man, nach G. A. Bertels (3), Salpetersäure mit einem beträchtlichen Ueberschuſs von reinem *Zink*, so entsteht allmählich ein *basisches Nitrat* von der Zusammensetzung $Zn_6H_{16}N_2O_{19} = Zn(NO_3)_2 + 5\,Zn(OH)_2 + 3\,H_2O$. Dampft man eine neutrale Lösung von salpeters. Zink bis zur Syrupconsistenz ein, so erstarrt das Ganze zu einer glasigen Masse, welche mit Wasser behandelt unter Erwärmung in ein basisches Salz übergeht. Die glasige Masse hat nach Ordway (4) annähernd die Zusammensetzung $4\,ZnO$, $3\,N_2O_5$, $3\,H_2O$, Bertels konnte aber bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Das mit Wasser erhaltene basische Salz hatte die Zusammensetzung $Zn_7H_{28}N_8O_{41} = 4\,Zn(NO_3)_2 + 3\,Zn(OH)_2 + 11\,H_2O$. In Bezug auf die theoretischen Betrachtungen, welche nichts sonderlich Neues enthalten, verweisen wir auf die Abhandlung.

K. Heumann (5) stellt *Kupferchlorür* mittelst Zinkstaub dar. Man mische 14·2 Th. pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Th. gewöhnlichem Zinkstaub sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe concentrirte Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction statt, wobei, wenn mit zu groſsen Mengen ge-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 223. — (2) Chem. News 30, 163. — (3) Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium von Hilger, 11. — (4) Jahresber. f. 1859, 113. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 720.

arbeitet wird, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weifser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. w., bis diese allmählich verbraucht ist. Ein etwa ausgeschiedenes weifses Pulver wird durch nochmaligen Zusatz von Salzsäure gelöst, von dem geringen aus metallischem Kupfer bestehendem Niederschlag abgegossen und mit ausgekochtem Wasser gefällt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :



$$2\,CuO + Zn + 4\,HCl = Cu_2Cl_2 + ZnCl_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist nöthig, einen kleinen Ueberschufs von Zink anzuwenden, da etwas Wasserstoffgas entwickelt wird. Derselbe darf natürlich nicht zu grofs sein, indem sonst metallisches Kupfer abgeschieden wird.

S. Lupton (1) stellt auf folgende Weise *Kupferchlorür* dar: Kupferspähne werden mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure übergossen, das Ganze auf 70 bis 80° erwärmt und so lange Kaliumchlorat in kleinen Antheilen hinzugefügt, bis das Kupfer fast vollständig gelöst ist. Die tiefbraune Lösung wird dann in Wasser gegossen und das als krystallinisches weifses Pulver ausfallende Chlorür durch Waschen mit Wasser von freier Säure und Chlorkalium befreit.

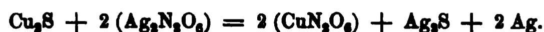
Cl. Winkler (2) hat gefunden, dafs frisch gefälltes säurefreies *Kupferchlorür* sich leicht in einer Lösung von unterschwefligs. Natron auflöst, und zwar enthält die Lösung auf ein Molekül wasserfreies unterschwefligs. Natron genau ein Molekül Kupferchlorür. Eine solche Lösung wird durch verdünnte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure in der Kälte nicht verändert, in der Wärme scheidet sich jedoch schwarzes Schwefelkupfer aus, aber ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Da diese Lösung des Kupferchlorürs der Oxydation nicht unterworfen zu sein scheint, so eignet sie sich nach R. Böttger (3) vorzüglich

(1) Chem. News **30**, 233. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 626. — (3) Das. 627.

dazu, die Reactionen des Kupferoxyduls bei Vorlesungsversuchen zur Anschauung zu bringen.

A. Guerout (1) hat die *Einwirkung von Aether auf Kupferoxyd* bei höherer Temperatur untersucht. Wird trockenes durch Fällung erhaltenes Kupferoxyd mit wasserfreiem Aether im zugeschmolzenen Glasrohr auf 280° erhitzt, so verwandelt es sich in eine gelbe Masse. Diese giebt an verdünnte Salzsäure etwas Kupferoxydulhydrat ab und es hinterbleibt als Hauptmenge *metallisches* Kupfer. Der Aether wurde dabei zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt. Erhitzt man dagegen schwarzes, durch Fällung erhaltenes Kupferoxyd mit Aether und etwas Wasser, so wird es zu rothem *Kupferoxydul* reducirt, ebenfalls unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (von letzterer entsteht aber weniger als vorher). Schwarzes auf trockenem Wege erhaltenes Kupferoxyd wird dagegen bei der angewandten Temperatur nicht von Aether reducirt. Schon früher hatte Guerout in Gemeinschaft mit Becquerel beobachtet, daſs künstlicher *Malachit* durch Aether bei 280° zu Kupferoxydul reducirt wird.

Nach R. Schneider (2) setzen sich *Halbschwefelkupfer und salpeters Silberoxyd* nach der Gleichung um :



$$Cu_2S + 2\,(Ag_2N_2O_6) = 2\,(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2\,Ag.$$

H. Kämmerer (3) hat durch Destillation des *Cadmiums* im Wasserstoffstrom dieses Metall in regelmäſsig ausgebildeten silberweiſsen *Krystallindividuen* von zum Theil ansehnlicher Gröſse (6 bis 8 mm) und auffallend starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Die Ausführung des auch für Vorlesungszwecke geeigneten Versuchs geschieht einfach durch Erhitzen von Cadmiumstückchen in einem schwer schmelzbaren, etwa 40 cm langen, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, das ein rascher Wasserstoffstrom durchströmt. Das Cadmium verdampft und verdichtet sich an den kalten Stellen des Rohres

(1) Compt. rend. 79, 221. — (2) Pogg. Ann. 152, 471. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1724.

in vielen kleinen und grofsen Tropfen, von denen ein jeder beim Erkalten zu einem isolirten Krystall erstarrt. Häufig zeigt die eine Seite des Krystalls die hohle Form der Röhrenwandung, doch finden sich auch viele ausgebildete Individuen. Die Formen scheinen reguläre Octaëder, Dodekaëder und flächenreichere Combinationen des regulären Systems zu sein.

A. Bobierre (1) und Belgrand (2) besprechen die *Einwirkung von Wasser auf Blei*. Sie kommen zu dem Resultat, dafs stets mit Trinkwasser gefüllte Bleiröhren nicht von dem Wasser angegriffen werden. Destillirtes Wasser, welches schwefels. oder doppelt-kohlens. Kalk, Natriumphosphat, -borat, -carbonat oder -dicarbonat enthält, wirkt nicht auf Blei ein, während Kaliumnitrat, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Natriumacetat oder -formiat die Wirkung des destillirten Wassers nicht aufheben (3).

Auch L. Bessnou (4) hat die *Wirkung* von *destillirtem und Regenwasser auf Blei und Legirungen von Blei und Zinn* besprochen. Nach Ihm entsteht hierbei nicht, wie seither angenommen, kohlens. Blei, sondern eine Verbindung, welche Ammoniak enthält, wie sich durch Erhitzen des Absatzes leicht nachweisen läfst. Diese Wirkung des Wassers beruht auf einem electrochemischen Vorgang, durch welchen in Berührung mit Stickstoff, Luft und Wasser Ammoniak gebildet wird.

Nach Balard (5) *oxydirt sich das Blei in Berührung mit lufthaltigem Wasser*. Findet sich nun in dem Wasser ein Salz, welches mit diesem Oxyd eine unlösliche Verbindung eingehen kann, so bildet sich diese und so überzieht sich das Rohr mit einer fest anhaftenden Schicht, welche die fernere Wirkung verhindert. Findet sich aber kein solches Salz, so geht die Wirkung ungestört weiter.

Mayençon und Bergeret (6) haben gefunden, dafs *das Blei von allen Wässern, auch von harten, angegriffen* wird, und

(1) Compt. rend. **78**, 317. — (2) Compt. rend. **78**, 318. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 252. — (4) Compt. rend. **78**, 322. — (5) Compt. rend. **78**, 392. — (6) Compt. rend. **78**, 484.

dafs alle solche Wässer in Berührung mit Blei etwas des letzteren aufgelöst enthalten. Nach Ihnen können durch Schwefelwasserstoff sehr kleine Mengen von Blei nicht nachgewiesen werden, da sowohl gefälltes wie natürliches Schwefelblei in weichem Wasser und auch in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser löslich ist. Läfst man aber durch eine Flüssigkeit, aus welcher das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt ist, einen elektrischen Strom hindurchgehen, so setzt sich an dem Platindraht, welcher als negative Elektrode dient, metallisches Blei ab. Auf diese Weise haben Sie nachgewiesen, dafs auch stark kalkhaltige Wässer Blei auflösen und dafs in allen Wässern einer Bleirohr-Wasserleitung Blei enthalten ist. Diese Mengen sind aber so gering, dafs sie, wie die Erfahrung lehrt, nicht schädlich wirken.

Auch Is. Pierre (1) theilt einige Versuche über die *Wirkung von destillirtem Wasser auf Blei* mit.

Fordos (2) hat die Einwirkung einiger *Salze auf gekörntes Blei* untersucht. Eine Lösung von *schwefels. Natron* wirkt bei Gegenwart von Luft bald ein. Es bildet sich ein weifser, aus kohlens. und schwefels. Bleioxyd bestehender Niederschlag, letzteres Salz in variabler und sehr geringer Menge enthaltend. Das Wasser reagirt alkalisch und wird durch Schwefelwasserstoff schwach verdunkelt. Offenbar hatte das Bleioxyd dem Natronsulfat Säure entzogen und Alkali frei gemacht; letzteres wurde dann durch die Kohlensäure der Luft zu Carbonat, welches sich gleich mit dem Bleisulfat umsetzt, wodurch Bleicarbonat und Natriumsulfat regenerirt werden. Etwas Blei blieb dann mit dem Natron in Lösung. *Chlornatrium* wirkt ganz analog dem schwefels. Natron. Die alkalisch gewordene Flüssigkeit enthält ein wenig Blei in Lösung und es hat sich ein aus Chlorblei und kohlens. Blei bestehender Niederschlag abgeschieden. Durch *salpeters. Kali* war im Niederschlag kohlens. Blei und

(1) Compt. rend. **78**, 1265. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 439; Compt. rend. **78**, 1108; Monit. scientif. [3] **4**, 746; Dingl. pol. J. **212**, 168; Am. Chemist **4**, 384.

basisches Bleinitrat (wahrscheinlich fünfbasisches) abgeschieden und die alkalische Flüssigkeit enthielt Blei gelöst. Ganz ähnlich wirkte *salpeters. Ammoniak*, nur enthielt der Niederschlag nur sehr wenig Bleisubnitrat und lief stets etwas mit durchs Filter. *Gesättigte Gypslösung* wirkt etwas langsamer, nimmt aber ebenfalls alkalische Reaction an und färbt sich schwach durch Schwefelwasserstoff.

J. Merrick (1) machte die Beobachtung, daſs *metallisches Blei von Terpentinöl stark, Zinn* dagegen nur *wenig angegriffen wird.*

Fordos (2) weist nach, daſs beim Aufbewahren von *sauren Flüssigkeiten*, von Wein, Limonade u. s. w. in Gefäſsen, welche aus einer *Legirung von Blei und Zinn* (10 Blei, 90 Zinn) hergestellt sind, die Gefäſse angegriffen werden und Blei in Lösung geht.

Nach C. H. Piesse (3) löst reines Glycerin 1·995 Proc. *Chlorblei*, mit gleichen Theilen Wasser gemischt 1·32 Proc., mit 3 Th. Wasser gemischt 1·036 Proc. und endlich Glycerin, welches 87·5 Proc. Wasser enthält, nur 0·91 Proc. Chlorblei.

H. C. Dibbits (4) hat die schon im Jahresber. f. 1873, 278 besprochene Abhandlung über *die Löslichkeit des schwefels. Bleioxyds* in Lösungen von essigs. Natron ausführlich veröffentlicht.

Die Untersuchungen über das *Atomgewicht des Thalliums* von W. Crookes (5) sind schon früher im Jahresber. f. 1872, 254 besprochen. Crookes giebt auch eine Zusammenstellung der Methoden zur *Darstellung* von *rohem* und *chemisch-reinem Thallium.*

Th. Knösel (6) hat beobachtet, daſs wenn man gelbes heiſsgefälltes *Jodthallium* in der Flüssigkeit suspendirt dem directen Sonnenlicht aussetzt, dasselbe eine grüne Farbe annimmt,

(1) Am. Chemist **4**, 289. — (2) Compt. rend. **79**, 678. — (3) Chem. Soc. J. [2] **12**, 505; Chem. News **29**, 161. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 137. — (5) Chem. News **29**, 14, 29, 39, 54, 65, 75, 85, 96, 105, 115, 126, 137, 147 u. 157. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 576 u. 893.

ohne sonst seine Zusammensetzung zu ändern. Durch verschiedene Substanzen, z. B. Jodwasser oder Jodkalium, wird die grüne Modification wieder in die gelbe übergeführt. Erhitzt man die trockene grüne Verbindung, so wird sie gelb, erhitzt man stärker, wird sie orangeroth, beim Schmelzen und Sublimiren erhält man rothe durchsichtige Körnchen, die nach längerer Zeit gelb werden. Das durch Zusammenbringen von Jod mit der grünen Verbindung von Knösel erhaltene schwarze Jodid gab bei der Analyse 54·455 Proc. Thallium, woraus Er die Formel Tl_2J_3 berechnet, welche 51·71 Proc. verlangt. Die gefundene Zahl stimmt aber viel besser auf das von Jörgensen (1) dargestellte Thalliumjodürjodid Tl_3J_4, welches 54·6 Proc. verlangt (A.M.).

S. P. Sharples (2) beschreibt einen Fall von vollständiger *Corrosion eines Zinnüberzuges* eines Wasserreservoirs, welchem das Wasser durch Bleiröhren zugeführt wurde. Es hatte sich eine grofse Menge von Zinnoxyd gebildet. Das Zinn enthielt etwas 2 Proc. Verunreinigungen und das Wasser war vollständig frei von Nitraten.

C. Rammelsberg (3) hat eine Untersuchung über das *Titan* mitgetheilt. Nach Wöhler (4) löst sich das Titan in Chlorwasserstoffsäure farblos auf und Ammoniak erzeugt in dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag. Wöhler schlofs daraus auf ein Oxydul TiO. Nach Weber (5) ist die Auflösung violett. Rammelsberg fand, dafs wenn Titan in einer Atmosphäre von Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure gelöst wird, die Auflösung stets violett ist und nach Bestimmungen mit übermangans. Kali das Sesquioxyd Ti_2O_3 enthält. Auch bei Reduction von Titansäureauflösungen durch Zink (sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Kälte) entstand eine violette Flüssigkeit, welche nach der Analyse ein Oxyd $Ti_3O_5 = 2TiO_2, TiO = TiO_2, Ti_2O_3$ zu enthalten scheint. Eine Lösung von *Kalium*-

(1) Jahresber. f. 1872, 254. — (2) Chem. News **30**, 6; vgl. A. M. Knight, Chem. News **30**, 46. — (3) Chem. Centr. 1874, 696; Berl. Acad. Ber. 1874, 490. — (4) Jahresber. f. 1849, 266 cit. Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1863, 210.

Titanfluorid mit Chlorwasserstoffsäure und Zink behandelt färbte sich grün. Sie enthielt Ti_2O_3. Sie lieferte mit Ammoniak einen blauschwarzen Niederschlag, welcher aber sofort unter starker Entwickelung von Wasserstoff weiſs wurde.

H. Laspeyres (1) beschreibt zufällig erhaltene künstliche *Antimonkrystalle.*

Um die starke *Ausdehnung des geschmolzenen Wismuths* oder des *Rose'schen Metalls* beim Erstarren zu demonstriren, taucht man, nach R. Böttger (2), eine lange Glasröhre in einen Tiegel, worin Wismuth oder Rose'sches Metall in dünnem Flusse sich befindet und saugt dann mit dem Munde oder besser mit einer kleinen Saugspritze einen Metallfaden, der oft $^1/_4$ bis $^1/_2$ m betragen kann, auf. Legt man das Glasrohr flach auf den Tisch oder hält es in die Luft, so sieht man die Glasröhre nicht selten mit einem heftigen Knall zerspringen und zwar so der Länge nach, daſs sich lange und parallele Glasfäden, wie sie wohl nicht auf anderem Wege zu erlangen sein möchten, abtrennen, so daſs augenscheinlich die ausdehnende Kraft gleichförmig und senkrecht auf die Längenrichtung der Röhre wirkt.

E. Macivor (3) hat eine Notiz über *Wismuthbromid* veröffentlicht, welche nichts Neues enthält.

E. Heintz (4) giebt einige Notizen über die Darstellung von *Bismuthum nitricum* praecipitatum.

Erhitz man, nach H. Seyberth (5), eine Lösung von *Molybdänsäure und Arsensäure* bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden, so setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der aus kleinen Krystallen besteht und nach genügender Reinigung bei der Analyse Zahlen ergab, die auf die Formel $As_2Mo_7O_{29}H_6(NH_3)_2 + 4 H_2O$ stimmten. Es wurde daraus ein Barymsalz $As_2Mo_7O_{29}Ba_3$ und ein Silbersalz $As_2Mo_7O_{29}Ag_6$ erhalten. Die freie Säure, sowohl durch Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure, als auch aus

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 305. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 441. — (3) Chem. News **30**, 190. — (4) Arch. Pharm. [3] **5**, 139; vgl. [3] **5**, 328. (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 391.

dem Ammoniaksalz mit Königswasser erhalten, ergab die Zusammensetzung $As_2Mo_7O_{29}H_6 + 11 H_2O$.

H. Debray (1) hat die der Phosphormolybdänsäure entsprechende *Arsenmolybdänsäure* dargestellt und untersucht. H. Rose hatte früher gezeigt, dafs Arsensäure mit einer salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak einen gelben, dem durch Phosphorsäure hervorgebrachten ähnlichen Niederschlag giebt. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist nach Debray vielleicht $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 20 MoO_3$. Wird derselbe zur Zerstörung des Ammoniaks mit Königswasser gekocht, so entstehen zwei Arsenmolybdänsäuren unter gleichzeitiger Bildung von Molybdänsäure. Man verdampft die Flüssigkeit, zieht die Arsenmolybdänsäuren mit wenig Wasser aus, setzt etwas Salpetersäure hinzu, filtrirt und läfst unter einer Glocke verdunsten. Es bilden sich dann in der syrupdicken Flüssigkeit allmählich gelbe und weifse Krystalle, welche mechanisch getrennt werden können. Die gelben Krystalle halten hartnäckig Salpetersäure zurück. Ihre Zusammensetzung ist $As_2O_5, 20 MoO_3 + 27 H_2O$, doch ist die Wasserbestimmung nicht ganz sicher. Die Säure krystallisirt in schiefen Prismen. Ihre wässerige Lösung giebt mit angesäuerten Lösungen von Kalisalzen einen gelben krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $3 K_2O, As_2O_5, 20 MoO_3$. Die weifsen Krystalle haben die Zusammensetzung $As_2O_5, 6 MoO_3 + 16 H_2O$. Diese Säure bildet grade rhomboïdale Prismen, welche, wenn sie aus einer viel Salpetersäure enthaltenden Lösung anschiefsen, undurchsichtig sind, durch Umkrystallisiren aus Wasser aber leicht klar erhalten werden können. Die Säure giebt mit Alkalien einen weifsen gelatinösen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag, der sich in Säuren und Alkalien löst. Durch Neutralisation dieser Lösungen wird er wieder gefällt. Auch mit Metallsalzen giebt die Säure gelatinöse Niederschläge, wenn man die Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt. Das *Ammoniaksalz* hat die Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 78, 1408.

$4(NH_4)_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + aq$. Löst man diese Salze in der ursprünglichen Säure so entstehen saure krystallisirbare Salze, wie $(NH_4)_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 4H_2O$ und $Na_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 12H_2O$. Diefs saure Ammoniaksalz wird leicht durch Mischen von molybdäns. Ammoniak in salpeters. Lösung mit der theoretischen Menge Arsensäure erhalten. Beim Concentriren der Lösung bei 50 bis 60° bilden sich dann dicke glänzende Octaëder, welche sich von einem graden Prisma mit viereckiger Basis ableiten. Bei einer höheren Temperatur bildet sich etwas Ammoniaksalz der gelben Säure, welches die weifsen Krystalle verunreinigt und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein sehr efflorescirendes Salz mit mehr Krystallwasser. Eben so läfst sich das erwähnte saure *Natronsalz* durch Kochen der berechneten Mengen von kohlens. Natron, Arsensäure und Molybdänsäure erhalten. Es bildet prismatische Krystalle (grades Prisma mit viereckiger Basis). Kocht man das saure Ammoniaksalz mit Königswasser, so entsteht zuerst das Ammoniaksalz der gelben Säure, diefs verschwindet aber bald und aus der eingedampften Lösung krystallisirt dann die freie Säure in durchsichtigen Krystallen.

Erhitzt man eine Lösung von *wolframs. Natron mit Salmiak*, so scheiden sich, nach F. Jean (1), unter Entwickelung von Ammoniak weifse Krystalle aus, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehren. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine saure Reaction an. Beim Behandeln der Krystalle mit Salpetersäure entsteht gelbe Wolframsäure, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und es hinterbleibt eine grüne Masse, welche aus Wolframsäure und etwas blauem Wolframoxyd besteht. Sie haben die Zusammensetzung :

Wolframsäure	89·856
Ammoniumhydrat	8·258
Gebundenes Wasser	1·886.

Kocht man das Filtrat vom Niederschlage, so scheidet sich noch

(1) Compt. rend. 78, 1436.

etwas des krystallinischen Niederschlages aus, mit Alkohol versetzt giebt es einen weifsen amorphen Niederschlag von nur wenig saurem wolframs. Ammoniak, welches in kaltem Wasser löslich ist. *Molybdäns. Natron* in gleicher Weise mit Salmiak gekocht giebt einen amorphen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2(MoO_3)_5H_2O$ besitzt. Versetzt man das Filtrat von diesem Niederschlag mit sehr viel Alkohol, so entsteht eine krystallinische Masse, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung :

Molybdänsäure	78·70
Ammoniak	11·10
Wasser	10·20

ergab.

H. E. Roscoe (1) hat ein *Uranpentachlorid* UCl_5 dargestellt. Es bildet sich neben dem bekannten Tetrachlorid UCl_4, wenn man trockenes Chlor über ein mäfsig erhitztes Gemisch von reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride des Urans leitet. Das neue Chlorid existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Läfst man das Chlor recht langsam zutreten, so erhält man lange nadelförmige dunkle Krystalle, welche im auffallenden Lichte metallgrün und im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor aber schnell eingeleitet, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Uranpentachlorid ist äufserst hygroskopisch und zerfliefst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit. In Wasser löst es sich mit zischendem Geräusch und unter Bildung von Salzsäuredämpfen. Erhitzt man das Chlorid für sich oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Chlor, so zerfällt es in Tetrachlorid und freies Chlor. Diese Dissociation beginnt in einer Kohlensäureatmosphäre bei 120° und ist vollständig bei 235°. Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung flüchtig. Wenn man das Pentachlorid in einem Strome von trockenem Ammoniak erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Nitrit, dessen Untersuchung noch fortgesetzt wird.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1181.

R. Leeds (1) beschreibt einen *Apparat zur Reinigung von Quecksilber*. Dasselbe fliefst durch einen mit Baumwolle verschlossenen Trichter in ein Gefäfs, welches verdünnte Salpetersäure enthält und von da noch einmal durch Baumwolle.

E. B. Shuttleworth (2) bespricht die Darstellungsweisen von *rothem Quecksilberjodid*.

O. Hausamann (3) stellt *Zinnober* durch Einwirkung von Natriumhyposulfit auf Merkuriammoniumchlorid dar. Eine Sublimatlösung wird in überschüssiges verdünntes Ammoniak gegossen und dann unter öfterem Aufrühren des Niederschlages etwas mehr einer concentrirten Natriumhyposulfitlösung, als zur vollständigen Lösung des Präcipitates nothwendig ist, hinzugefügt. Wird diese Lösung in einer Schale erwärmt, so beginnt bald die Ausscheidung von Zinnober; das Erhitzen wird bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt. Es scheint, dafs das in der Lösung vorhandene Ammoniak und Chlorammonium auf die Bildung sowohl als auf das Aussehen des Productes einen wesentlichen Einflufs ausübt. Die Temperatur beim Eindampfen spielt ebenfalls eine Rolle in Bezug auf das Aussehen des Zinnobers. Wird bei 50 bis 60° eingedampft, so entsteht ein helleres Präparat als bei circa 90 bis 100°. Der schönste Zinnober wurde bei 70 bis 80° erhalten.

Karl Heumann (4) hat gefunden, dafs sich der auf *nassem Wege* durch Digestion von metallischem Quecksilber mit Ammoniumpentasulfuret bereitete *Zinnober viel rascher im Lichte zersetzt*, wie sublimirter, und dafs die Intensität und Schnelligkeit der Schwärzung von der Natur der über jener Farbe stehenden Flüssigkeit abhängt. Diese Schwärzung geht besonders schnell unter alkalischen Flüssigkeiten vor sich. Die fast momentane Farbenveränderung des auf nassem Wege bereiteten (und im Dunklen aufzubewahrenden) Zinnobers eignet sich sehr zu einem Vorlesungsversuch, insofern nur Sonnenlicht zur Verfügung steht. Man stelle zu

(1) Am. Chemist **4**, 389. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 697; Arch. Pharm. [3] **5**, 208. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1746 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 750.

diesem Zweck zwei Glascylinder so ineinander, daſs nur ein enger ringförmiger Raum zwischen ihnen bleibt und fülle diesen mit frischem, durch Schütteln von Quecksilber mit hochgelbem Schwefelammonium erhaltenen Zinnober an, der im Dunkeln ausgewaschen, doch noch nicht getrocknet war, und gieſse concentrirten Salmiakgeist hinzu. Auf die äuſsere Fläche des weiteren Cylinders klebt man schwarze Papierstreifen und stellt das Ganze einige Minuten in die Sonne oder in einen mittelst eines Spiegels in den Vorlesungssaal reflectirten Strahl derselben. Nach dem Entfernen der Papierstreifen findet man die bedeckt gewesenen Stellen noch schön roth, während der vom Licht getroffene Zinnober eine braune Farbe angenommen hat. Unter verdünnter Salpetersäure tritt die Schwärzung gar nicht, unter reinem Wasser nur sehr langsam ein.

K. Heumann (1) hat gefunden, daſs *Zinnober* unter Zusatz von *Wasser mit Kupferpulver gekocht rasch zersetzt wird.* Es bildet sich dabei metallisches Quecksilber, Schwefelkupfer und ein dunkles, in Salpetersäure unlösliches Pulver. Als dieses zur Entfernung von anhängenden Quecksilberkügelchen mit concentrirter Salpetersäure gekocht wurde, änderte sich die Farbe desselben plötzlich in Weiſs um. Diese weiſse Verbindung wurde in Berührung mit Alkalien sofort schwarz, beim Kochen mit Salpetersäure aber mit allen seinen Eigenschaften regenerirt. Die genauere Untersuchung dieses Körpers ergab die Identität desselben mit dem weiſsen Niederschlage, welchen eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff in der Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd hervorbringt. Dieser Körper besitzt bekanntlich die Zusammensetzung $2 HgS, Hg(NO_3)_2$ und läſst sich auch durch Digestion von Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberoxydnitrat erhalten. Er wurde besonders von Palm (2) und Barfoed (3) untersucht. Das Schwarzwerden der Verbindung beruht auf einer Abscheidung von Schwefelquecksilber.

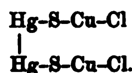
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 752, 1388 u. 1486; Dingl. pol. J. 214, 302. — (2) Jahresber. f. 1862, 220. — (3) Jahresber. f. 1864, 281.

Durch Uebergiefsen mit Natronlauge wird sie im ersten Moment gelb, dann braun und endlich schwarz; beim Erwärmen sind aber diese Zwischenstufen kaum wahrzunehmen. Der schwarze Körper besteht aus 2 Mol. HgS und 1 Mol. HgO. Verdünnte Säuren lösen letzteres, während beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure das entstandene salpeters. Quecksilberoxyd auf das abgeschiedene Schwefelquecksilber wirkt und die weifse Verbindung regenerirt. Die von Palm gemachten Angaben über rothe Additionsproducte von Zinnober und Quecksilbersalzen erwiesen sich als irrig, es konnten auch so nur weifse Verbindungen erhalten werden. — Auf dieser Zersetzung des Zinnobers durch Kupfer beruht auch die schon lange beobachtete Verschlechterung der Farbe des Zinnobers durch Berührung mit Kupfer und Messing. Die von Karmarsch zur Verhütung dieser Verschlechterung angegebenen Mittel : Ausziehen des Zinnobers mit einer Lösung von gereinigter Potasche oder Zusammenbringen mit Wasser und Kupferstückchen zur Entfernung des beigemischten Schwefels erscheinen danach ziemlich nutzlos. — Auch durch *Zink*staub wird der Zinnober und zwar noch energischer wie durch Kupferpulver zersetzt. Auch hier tritt die auffallend verschiedene Widerstandskraft des auf nassem Wege dargestellten Zinnobers deutlich hervor. Es bildet sich dabei Schwefelzink, Zinkamalgam und metallisches Quecksilber. Fügt man Zinnober zu Zinkstaub, der mit Salzsäure bereits übergossen ist, so tritt alsbald unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zerstörung der Farbe ein. Also wird auch durch nascirenden Wasserstoff der Zinnober zersetzt.

K. Heumann (1) hat auch eine *Verbindung von Schwefelquecksilber mit Kupferchlorür* dargestellt. Kocht man rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Kupferchlorid, so tritt zunächst keine Einwirkung ein, setzt man jedoch concentrirte Salzsäure hinzu, so entsteht sofort ein brillant orangegelbes Pulver, während die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1390.

annimmt. Letztere wurde durch Kupferchlorür veranlaſst, welches sich in dem überschüssigen Kupferchlorid mit jener Farbe löst. Der gelbe Niederschlag enthielt viel Schwefel beigemengt, der aber durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff leicht entfernt werden konnte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung HgCuSCl. Danach kann der Körper betrachtet werden als molekulare Anlagerung nach der Formel 2 HgS, Cu_2Cl_2 oder es kommt ihm die Constitution zu



Das Entstehen dieser Verbindung läſst sich durch die Gleichung ausdrücken :



$$3\,HgS + 2\,CuCl_2 = Hg_2S_2Cu_2Cl_2 + HgCl_2 + S.$$

Das Auftreten von Kupferchlorür ist wohl zum Theil durch eine anderweitige Umsetzung nach der Gleichung $HgS + 2\,CuCl_2 = HgCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$ begründet, zum Theil durch secundäre Wirkung von überschüssigem Kupferchlorid auf den bereits fertig gebildeten gelben Körper. Concentrirte Salzsäure löst beim Kochen Cu_2Cl_2 und $HgCl_2$, unter geringer Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Verdünnte Schwefelsäure verändert selbst in der Siedehitze den Körper in keiner Weise, kochende concentrirte Säure bildet unter Entwickelung von HCl und SO_2 eine Verbindung von schwefels. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber. Natriumhydrat färbt die gelbe Verbindung tief schwarz und während alles Chlor in Lösung geht und Sauerstoff an seine Stelle tritt, resultirt ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. Cu_2O. Verdünnte Salzsäure löst beim Erwärmen mit diesem Gemisch nur wenig Kupfer, aber viel Quecksilber, indem sich, wie directe Versuche ergaben, die Umsetzung vollzieht :



$$HgS + Cu_2O = Cu_2S + HgO.$$

Durch Digestion von Kupfersulfür oder -sulfid mit Quecksilberchlorid bildet sich nur der weiſse Körper 2 HgS, $HgCl_2$.

A. H. Church (1) theilt die Analysen von zwei Sorten von *natürlichem Silber* von Allemont, Dauphinée, mit :

Silber	71·69	73·89
Quecksilber	26·15	18·34
Antimon mit Spuren von Arsen . .	2·16	8·27
Spec. Gew. bei 16°	11·10	10·05.

Nach A. Vogel (2) besitzt das *poröse*, vermittelst Reduction des Chlorsilbers durch Zink erhaltene *Silber* eine *groſse Absorptionsfähigkeit* für *Wasser*. Auf einem Papierfilter mit Wasser übergossen hatten 100 Th. Silber 80 Th. Wasser aufgenommen. Das feuchte Silberpulver wurde hierauf bei 100° getrocknet; nach drei Stunden enthielt es dann noch 15 Proc. Wasser, nach fünf Stunden 10 Proc., nach zwölf Stunden 7 Proc. Erst bei 210° hatte das Silberpulver sein ursprüngliches Trockengewicht wieder angenommen.

T. L. Phipson (3) fand in einem silberhaltigen *Bleiglanz* von Cornouailles das *Silber in metallischem Zustand spinnewebenartig* vertheilt.

Russel (4) hat die Einwirkung von reinem *Wasserstoff auf salpeters. Silber studirt.* Wasserstoff durch eine concentrirte Lösung von Silbernitrat geleitet, scheint anfänglich nicht einzuwirken, nach etwa 1/2 Stunde aber wird metallisches Silber niedergeschlagen, welches in dem Maſse, als die Reaction fortschreitet, auf die freigewordene Salpetersäure einwirkt und damit Silbernitrit erzeugt. Da letztere Verbindung nicht von Wasserstoff zersetzt wird, so ist das Endresultat die vollständige Umwandlung des Silbernitrats in Nitrit. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man dagegen das Silber in metallischem Zustande, da stark verdünnte Salpetersäure (mit bis zu 7 Proc. freier Säure) auf Silber gar nicht oder fast gar nicht einwirkt. — Platin, Palladium und Gold werden durch Wasserstoff aus ihren Lösun-

(1) Chem. News **29**, 225. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 268. — (3) Compt. rend. **78**, 563. — (4) Chem. Soc. J. [2] **12**, 3; Chem. News **29**, 277; Chem. Centr. 1874, 447.

gen ebenfalls niedergeschlagen, Kupfernitrat wird zu Nitrit reducirt und Quecksilbernitrat liefert ein basisches Salz.

Nach H. Pellet (1) ist aus destillirtem Zink und reiner Salzsäure entwickeltes und mit Natronlauge und mit einer Lösung von salpeters. Silber *gewaschenes Wasserstoffgas* auf eine neutrale Lösung von *Silbernitrat* (30 g per l) ohne Einwirkung. Bei 80° entsteht ein leichter graugelber Niederschlag, welcher jedoch nur in den ersten Augenblicken des Einleitens entsteht. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird nicht weiter verändert. Eine Lösung von geschmolzenem salpeters. Silber, welche infolge von gebildetem Silberoxyd immer etwas alkalisch reagirt, wird in der Kälte und in der Wärme in der Art von reinem Wasserstoffgas angegriffen, dafs das gelöste Silberoxyd reducirt wird. Säuert man die Lösung mit etwas Salpetersäure an, so entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag. Schliefslich bemerkt Pellet gegenüber Russel noch, dafs salpetrigs. Silber bei Gegenwart von Salpetersäure, besonders in der Wärme, nicht existenzfähig ist.

N. Békétoff (2) fand dagegen, gestützt auf quantitative Bestimmungen, dafs eine neutrale Lösung von *salpeters. Silber*, wenn auch nur bei sehr langer Dauer der Einwirkung, durch *reines Wasserstoffgas reducirt* wird, und zwar ist die ausgeschiedene Menge von Silber genau proportional der absorbirten Menge von Wasserstoffgas. Die zuerst neutrale Lösung reagirt nach der Einwirkung sauer.

A. Vogel (3) hat durch C. Bernhardt die *Löslichkeit des Chlorsilbers* in Salzsäure und verschiedenen Chloriden bestimmen lassen. Es wurde zu der kalt gesättigten Lösung der Chloride (die Salze wurden heifs gelöst und von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen abgegossen) so lange $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung hinzugefügt, bis bleibende deutliche Trübung eintrat. Es wurden folgende Resultate erhalten, wobei I den

(1) Compt. rend. **78**, 1132. — (2) Compt. rend. **79**, 1418. — (3) N. Rep. Pharm. **23**, 335.

Verbrauch der $^1/_{10}$-Normalsilberlösung auf 10 cbcm, II die Löslichkeit des Chlorsilbers in 100 cbcm der kalt gesättigten Chloridlösungen, III die Menge der Chloride, welche zur Lösung von 1 Th. Chlorsilber erforderlich sind, bezeichnet :

Chloride	I	II	III
Chlorbaryum	0·10	0·0143	6993
Chlorstrontium	0·59	0·0884	1185
Chlorcalcium	0·65	0·0930	1075
Chlornatrium	0·68	0·0950	1050
Chlorkalium	0·33	0·0472	2122
Chlorammonium	1·10	0·1575	634
Chlormagnesium	1·20	0·1710	584
Salzsäure (1·165 spec. Gew.) . .	2·10	0·2980	336.

Sämmtliche Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden; eine Temperaturerhöhung der Lösungen bis nahe zum Kochpunkte vermehrt im Allgemeinen das Löslichkeitsverhältnifs des Chlorsilbers. Es wurde auch noch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure unter verschiedenen Verhältnissen bestimmt :

	I	II	III
Salzsäure von 1·165 spec. Gew. mit 10 cbcm Wasser verdünnt .	0·8	0·056	1785
Salzsäure mit 20 cbcm H_2O . .	0·4	0·018	5555
" " 30 " " . . .	0·25	0·0089	11235
" " 50 " " . . .	0·15	0·0035	28571
Salzsäure von 1·165 spec. Gew. bei Siedehitze (10 cbcm) . .	4·00	0·56	178.

I, II und III haben dabei die nämliche Bedeutung wie vorhin. Völlig wirkungslos als Lösungsmittel für Chlorsilber haben sich ergeben : Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlor zink, Chlorcadmium, Chlornickel und Chlorkobalt.

J. S. Stas (1) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Mittel zur Vergleichung der Opalescenz von Flüssigkeiten, welche*

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 145.

Chlorsilber im Zustande äufserster Vertheilung suspendirt enthalten, mitgetheilt und die nähere Ausführung Seiner im Jahresber. f. 1871, 339 besprochenen *Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers* veröffentlicht. In einer weiteren, ebenfalls sehr ausführlichen Abhandlung (1) bespricht Er die verschiedenen *physikalischen Zustände des Bromsilbers* und deren *Löslichkeitsverhältnisse.* Wir müssen uns darauf beschränken Folgendes mitzutheilen : Das Bromsilber existirt in sechs verschiedenen physikalischen Zuständen : 1) im flockig weifsen, 2) im flockig gelben, 3) im pulverförmig intensiv gelben, 4) im pulverförmig weifsen, perlartigen (blanc perlé), 5) im körnig weifsgelben, 6) im krystallisirten oder geschmolzenen, rein intensiv gelben. Bromsilber in flockigem oder pulverförmigem Zustande kann als unlöslich betrachtet werden in reinem Wasser und in mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure angesäuertem Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 33°, während es bei einer höheren Temperatur merklich löslich ist. Körniges weifsgelbes oder weifses perlartiges Bromsilber löst sich nur bei Temperaturen über 50° und obgleich es bei 100° nur wenig löslich ist läfst sich doch bei dieser Temperatur sein Löslichkeitscoëfficient mit Sicherheit bestimmen. Die äufserste Grenze, bis zu welcher sich Silber als Bromsilber überhaupt nachweisen läfst, ist $^1/_{10\,000\,000}$.

Wird, nach G. Skurati (2), *frisch gefälltes Chlorsilber* mit frisch bereitetem Natriumhydrosulfid erwärmt, so entwickelt sich schweflige Säure und das Silber wird reducirt :



$$Na_2SO_2 + 2\,AgCl = Ag_2 + 2\,NaCl + SO_2.$$

Die Reduction erfolgt auch mit Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak oder in Cyankalium.

C. Lea (3) beschreibt eine *Verbindung von Chlorsilber mit Jodquecksilber.* Er erhielt dieselbe durch Mischen von gleichen Aequivalenten beider Substanzen. In diesem Gemisch war nach kurzer Zeit die Farbe des Quecksilberjodids verschwunden und das

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 289. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 28; Deutsch. ch. Ges, Ber. 1874, 861 (Corresp.). — (3) Sill. Am. J. [3] 7, 34.

Ganze hatte eine gelbe Farbe angenommen. Die Verbindung hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $AgClHg_{1/2}J$.

T. Orme (1) bemerkt, dafs eine ähnliche wie die von Lea erhaltene Doppelverbindung schon früher in seinem Laboratorium durch Hinzufügen von wenigen Tropfen Silbernitrat zu Nefsler's Reagens erhalten worden sei. Wendet man statt Silbernitrat Kupfersulfat an, so entsteht eine analoge *Kupferverbindung*.

A. H. Church (2) hat *natürliches Gold* von Schottland und Ashanti-Gold analysirt :

	Ashanti	Wanlockhead	Sutherlandshire
Gold	90·055	86·60	79·22
Silber	9·940	12·39	20·78
Kupfer	Spur	—	—
Eisen	Spur	0·35	—
	99·995	99·34	100 00
Spec. Gew. bei 16° =	17·55	16·50	16·62.

Um das *Gold aus goldarmen Bädern* wieder zu erhalten, schlägt R. Böttger (3) vor, eine stark alkalische Lösung von Zinnoxydulnatron hinzuzufügen. Es entsteht beim Kochen ein sammetschwarzer Niederschlag, welcher Gold und Zinn enthält. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen, in der möglichst geringen Menge von Königswasser gelöst und aus dieser Lösung das Gold durch Natronweinstein metallisch gefällt.

W. Skey (4) giebt an, dafs im Gegensatz zu der Behauptung Daintree's (5) sich nur wenig *Gold* auf in eine Lösung von Goldchlorid gebrachtes Gold *durch Zusatz von organischen Substanzen* wie Kork oder Holz *niederschlage*.

A. v. Schrötter (6) hat in Gemeinschaft mit E. Priwoznik eine Untersuchung über die *Schwefelverbindungen des Goldes* vorgenommen. Es geht daraus hervor, dafs es mit den bisher angewandten Mitteln und Verfahren nicht möglich ist,

(1) Chem. News **30**, 205. — (2) Chem. News **29**, 199 u. 209. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1537 (Corresp.). — (4) Chem. News **30**, 162. — (5) Jahresber. f. 1871, 344. — (6) Dingl. pol. J. **212**, 360.

durch Fällen von Goldlösungen mit Schwefelwasserstoff — dieselben mögen sauer oder neutral, kalt oder heifs, verdünnt oder concentrirt sein — nach Belieben bestimmte Verbindungen zu erhalten. Es entstehen Niederschläge, die fast immer Gemenge von Gold oder Schwefel mit Schwefelgold sind. Auch durch Auflösen des gefällten Schwefelgoldes in einem Schwefelalkalimetall gelingt es nicht, eine bestimmte Verbindung beider Körper zu erhalten, weil bei der Zersetzung der so bereiteten Lösung durch eine Säure dem Niederschlag Schwefel beigemengt wird, der sich ohne Zersetzung des Schwefelgoldes nicht entfernen läfst.

E. Reichardt (1) hat ein *Platin*, Stück eines Schwefelsäurekessels untersucht, welches sich durch *spröde*, durch und durch krystallinische Beschaffenheit auszeichnete. Die Analyse ergab :

	1.	2.	3.
Platin	99·480	—	—
Kupfer	0·473	0·473	0·452
Eisen	0·013	—	—
Silicium	0·030	0·030	—

Platinmetalle, Schwefel und Phosphor waren nicht vorhanden. Wahrscheinlich rührte die Sprödigkeit von dem Siliciumgehalt her.

G. Vulpius (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs wenn *Platinsalmiak* mit Alkohol und Natronlauge und zwar mit zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks unzureichenden Mengen von Natronlauge behandelt wird, das rückständige unvollständig reducirte gelbgraue Pulver beim Glühen sich entzündet und unter Entwicklung dicker weifser Dämpfe und eines stechenden Geruches nach Acroleïn abbrennt. Das Platin bleibt dabei in Form des schönsten Schwammes zurück.

L. Troost und P. Hautefeuille (3) haben durch das Studium der Tension des in höherer Temperatur von *Palladium*-

(1) Dingl. pol. J. **212**, 445; Arch. Pharm. [3] **5**, 128. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 417. — (3) Ann. chim. phys. [5] **2**, 273; Compt. rend. **78**, 686; J. pr. Chem. [2] **9**, 199; Pogg. Ann. **153**., 144.

wasserstoff entwickelten Wasserstoffgases bewiesen, dafs die Verbindung Pd_2H auf einer chemischen Vereinigung beruht und dafs eine Mehraufnahme von Wasserstoff durch einfache Absorption erfolgt. Die bequemste Temperatur, um die Verbindung Pd_2H darzustellen, ist 100°, über 130° bildet sie sich nicht mehr.

R. Böttger (1) hat verschiedene kleinere früher (2) mitgetheilte Publikationen in einer ausführlicheren Abhandlung zusammengefafst. Die früher von Ihm (3) gemachte Angabe, dafs *Palladium für sich*, schon ohne mit Wasserstoff beladen zu sein, *reducirende Eigenschaften* auf gewisse Salzlösungen ausübe, fand Er nicht bestätigt. Der Irrthum entstand dadurch, dafs damals das Palladiumblech nur mäfsig erhitzt wurde, während sich jetzt herausstellte, dafs ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech nur nach längerem Glühen bis zur Rothglühhitze seines aufgenommenen Wasserstoffs gänzlich beraubt werden kann. Dagegen vermögen *Arsen*, *Thallium*, *Magnesium*, *Antimon* und *Tellur* in mehr oder weniger hohem Grade die früher angegebenen Salzlösungen zu reduciren. — Ein auf galvanoplastischem Wege gewonnenes dünnes *Kobaltblech* und wenngleich in sehr geringem Grade auch das reine Zinn lassen sich ähnlich dem Palladium mit Wasserstoff beladen, dagegen vermochten keinen Wasserstoff in sich zu verdichten : Calcium, Zink, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Gold, Uran, Osmium, Platin, Chrom, Silicium.

Schon Berzelius beobachtete, dafs blau angelaufenes *Palladium* bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserstoffgas die blaue Farbe verliert. Aber auch das *schwarze Oxydul*, erhalten durch Erhitzen des salpeters. Salzes, wird nach F. Wöhler (4) ohne Hülfe von Wärme momentan reducirt und zwar unter lebhafter Feuererscheinung. Es kann diefs zu einem instructiven Vorlesungsversuch dienen.

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 193; Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 150; N. Arch. ph. nat. **51**, 185. — (2) Jahresber. f. 1872, 231; f. 1873, 178. — (3) Jahresber. f. 1872, 231. — (4) Ann. Chem. Pharm. **174**, 60.

Eine Lösung von Palladiumchlorür wird nach F. Wöhler (1) bei dem Vermischen mit schwefliger Säure hellgelb. Mischt man dann allmählich Natronhydrat hinzu, so entsteht ein voluminöser, fast weifser Niederschlag, der sich nach und nach vermehrt und krystallinisch wird. Er ist in dem Ueberschufs sowohl von schweflig. Säure als von Natron löslich. Die Verbindung ist ein *Doppelsalz von schwefligsaurem Palladiumoxydul und schwefligsaurem Natron* und nach einer Analyse von Frerichs $PdSO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 2\,H_2O$, also wie das entsprechende Platinsalz zusammengesetzt. Es bildet ein blafsgelbes krystallinisches Pulver, wird beim Erwärmen erst gelb und dann unter Zersetzung schwarz. Kali und Ammoniak geben in einer mit schwefliger Säure vermischten Palladiumchlorürlösung keinen Niederschlag.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (2) haben gefunden, dafs durch Alkohol oder Ameisensäure gefälltes *pulverförmiges Rhodium* Ameisensäure unter Wärmeentwicklung in Wasserstoff und Kohlensäure zersetzt. Hat die zersetzende Wirkung des Rhodiums abgenommen, so braucht man es nur zu waschen und an der Luft zu trocknen, damit dieselbe mit ihrer ursprünglichen Intensität wieder eintritt. Bei einer die gewöhnliche nur wenig übersteigenden Temperatur wird Alkohol durch Rhodium bei Gegenwart eines Alkalis zersetzt, indem unter Wasserstoffgasentwicklung Alkaliacetat entsteht. *Iridium* verhält sich wie Rhodium, während *Platin* und *Palladium* ein solches Verhalten nicht zeigen.

(1) Ann. Chem. Pharm. 174, 199. — (2) Compt. rend. 78, 1782.



Organische Chemie.

Cyanverbindungen.

Otto Witt (1) empfiehlt zur Darstellung organischer *Cyanüre* aus Sulfosäuren, anstatt des Cyankaliums sich des wasserfreien Ferrocyankaliums zu bedienen.

R. Wippermann (2) hat den von O. Lange (3) erhaltenen, mit der Blausäure polymeren Körper näher untersucht. Derselbe bildet sich immer, wenn wässerige verdünnte oder concentrirte Blausäure eine Woche hindurch mit Lösungen von caustischen oder kohlens. Alkalien in Berührung bleibt. Gleichzeitig entsteht dabei Azulmsäure (4). Der neue Körper wird aus der Reactionsmasse durch Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser erhalten. Derselbe bildet Krystalle, die dem triklinen System anzugehören scheinen, schon bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes (180°) sich theilweise zersetzen und über denselben hinaus erhitzt unter Ausstoſsung von Blausäure explosionsartig verspritzen. Ihre Constitution er-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1531; Monit. scientif. [3] 4, 322. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 767. — (3) Jahresber. f. 1873, 293. — (4) Jahresber. f. 1869, 310.

gab sich aus dem Verhalten gegen Baryumhydroxyd und Chlor-, sowie Jodwasserstoff. Beide Reagentien wirken in der Weise ein, dafs der Körper unter Aufnahme von Wasser in Amidoessigsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Dieser Zersetzung gemäfs betrachtet Wippermann die Verbindung als *Tricyanwasserstoff* $C_3H_3N_3$ ($C_3H_3N_3 + 4H_2O = NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + CO_2 + 2\,NH_3$), und zwar constituirt : $\begin{matrix} N{\equiv}C\text{-}C\text{-}H \\ NH_2 \diagup \quad \diagdown CN \end{matrix}$, demzufolge ein Amidomalonsäurenitril, welches zu der Zeit, wo es in Amidomalonsäure übergeführt, glatt in Glycocoll und Kohlensäure (1) umgewandelt wird.

Nach Nils. Olof Holst (2) entsteht *Bromplatincyanürbaryum*, wenn man eine Lösung von Platincyanbaryum mit Brom verdampft. Die neue Verbindung von der Formel $Pt(CN)_4BaBr_2 + 5\,H_2O$ bildet gelbe Krystalle, welche an der Luft sich nicht verändern und in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich sind. Nach Topsoë bilden sie tetragonale Formen. Denselben sehr ähnlich ist das *Chlorplatincyanürbaryum* ($Pt(CN)_4BaCl_2$), sowie das *Jodplatincyanürbaryum* ($Pt(CN)_4BaJ_2$). — *Bromwasserstoffplatincyanür* ($Pt(CN)_4, H_2Br_2 + x\,H_2O$) entsteht aus dem Bromplatincyanürbaryum durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Es bildet tafelförmige, ziemlich dicke, zerfliefsliche Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In ähnlicher Weise wie die letztere Verbindung kann das *Chlorwasserstoffplatincyanür* erhalten werden. — *Bromplatincyanürkalium* bildet in wasserfreiem Zustande gelbe tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $Pt(CN)_4Br_2K_2$, welche 2 Mol. Wasser aufnehmen können und sich bei 200° zersetzen. *Jodplatincyanürkalium* ($Pt(CN)_4J_2K_2$) zeigt tetragonale, an der Luft unveränderliche Krystalle. — *Bromplatincyanürammonium* ($Pt(CN)_4Br_2(NH_4)_2$) krystallisirt in gelben tafel- oder linsenförmigen Krystallen von trikliner Form. — Von ähnlichen Verbindungen wurden noch untersucht : *Chlor-*

(1) Baeyer, Jahresber. f. 1864, 638. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 347 (Corresp.).

platincyanürammonium ($Pt(CN)_4Cl_2(NH_4)_2 + 2 H_2O$), *Bromplatincyanürstrontium* ($Pt(CN)_4SrBr_2 + 7 H_2O$), *Bromplatincyanüraluminium* ($3(Pt(CN)_4)$, $(Al_2Br_6) + 22 H_2O$), *Chlorplatincyanürmangan* ($Pt(CN)_4$, $Cl_2Mn + 2 H_2O$), *Bromplatincyanürkobalt* ($Pt(CN)_4Br_2Co + 5 H_2O$), *Bromplatincyanürzink* ($Pt(CN)_4$, $Br_2Zn + 5 H_2O$) und *Bromplatincyanürblei* ($Pt(CN)_4Br_2Pb + 2 H_2O$).

Weith (1) macht auf die Gefahr aufmerksam, welche die Darstellung des *Chlorcyans* aus Chlor und Cyanquecksilber, wobei häufig Explosionen wahrgenommen wurden, mit sich bringt. Es empfiehlt sich besser, diesen Körper aus Blausäure mittelst Chlor darzustellen, einer ungefährlichen Reaction zufolge.

Nach O. Wallach (2) erhält man eine Verbindung von der Formel $C_4H_5N_3S_2$ *(Chrysean)*, wenn man in eine wässerige concentrirte Lösung von Cyankalium Schwefelwasserstoff leitet. Der Körper setzt sich in gelben Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser einen prächtig musivgoldähnlichen Glanz zeigen, auch in Alkohol und Aether sowie in Säuren und Alkalien löslich sind, aus welchen sie unverändert krystallisiren. Fichtenholz färbt sich mit den Lösungen dieses Körpers in Schwefelsäure und Salzsäure roth. Wird seine wässerige Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd erwärmt, so spaltet sich der Körper in Schwefelwasserstoff und Blausäure, welche beide als Quecksilbersalze verbleiben. Durch salpetrige Säure (rothe rauchende Salpetersäure, salpetrigs. Kalium und Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure und Zink) wird er in eine rothe, bei auffallendem Lichte grünglänzende Masse verwandelt. Dieselbe ist in Wasser sehr wenig, etwas leichter mit fuchsinrother Farbe in Alkohol und Aether, sehr leicht mit rother Farbe in wässerigem Kali und Natron löslich, aus welchen letzteren Lösungen er mit Säuren wieder ausgefällt werden kann.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1745 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 902.

W. Skey (1) erhielt *Eisenquecksilbersulfocyanid* in langen schwarzen prismatischen Krystallen, als er ätherische Lösungen von rothem Rhodaneisen und einem Quecksilbersalz zusammenbrachte. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich, sie wird jedoch dadurch gebleicht; unlöslich ist sie ferner in Essigsäure, dagegen löslich in Alkohol und Aether. — *Eisengoldsulfocyanid* wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Dasselbe ist feinkörnig, fast schwarz, wenig in Wasser, besser in Alkohol und Aether löslich. — *Quecksilberkobaltsulfocyanid* wurde in zwei Modificationen dargestellt. Die eine bildet kleine wasserfreie, tiefblaue, fast schwarze Krystalle, die andere hellblaue Prismen von einiger Gröfse. Beide sind fast unlöslich in Wasser; durch Eisenchlorid werden sie unter Bildung von Rhodaneisen zersetzt. — *Quecksilbermolybdänsulfocyanid* fällt aus wässerigen Lösungen als rothe flockige Substanz nieder. — *Platinammoniumsulfocyanid* entsteht in zwei Modificationen, durch freiwilliges Verdampfen gemischter Lösungen von Ammoniumplatinchlorid und Rhodanammonium. Die eine Modification bildet scharlachrothe kleine Krystalle, wie lange Prismen und hexagonale Blättchen, die einen bitteren Geschmack besitzen; die andere kubische Krystalle von braunrother Farbe, welche unlöslich in Wasser und geschmacklos sind. *Platinkaliumsulfocyanid* wird in ähnlicher Weise dargestellt. In dieser Verbindung kann das Kalium ersetzt werden durch Anilin, wodurch eine Substanz entsteht, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

Von Julie Lermontoff (2) sind Versuche zur Darstellung des *Sulfocyanmethylens* angestellt, welchem das Sulfocyanäthylen von Buff (3) und Sonnenschein (3) homolog ist. 2 Mol. Sulfocyankalium werden mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zwei bis drei Stunden lang am Rückflufskühler auf dem Wasserbade digerirt, die ausgefallenen Krystalle

(1) Chem. News **30**, 25. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1282. — (3) Jahresber. f. 1855, 609 u. 610.

mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper besitzt die Formel $CH_2(CNS)_2$, ist in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser ziemlich und in kaltem Wasser fast nicht löslich und schmilzt bei 102°. Vermischt man das Sulfocyanmethylen mit so viel concentrirter Salpetersäure, als eben zur Auflösung nothwendig ist, erhitzt damit kurze Zeit und verdampft nun das Gemisch sogleich auf dem Wasserbade, so läfst sich nach Entfernen der Salpetersäure durch wiederholtes Verdampfen mit Wasser mittelst Baryumcarbonat das entsprechende Salz der *Disulfometholsäure* $CH_2(SO_3H)_2$ gewinnen. Dasselbe zeigt Krystalle von schönem Perlmutterglanz.

O. Bileter (1) hat eine mit dem Phenylsenföl isomere Verbindung, das *Rhodanphenyl* ($N{\equiv}C\text{-}S\text{-}C_6H_5$), dargestellt und zwar nach zwei Methoden. Einerseits durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf schwefels. Diazobenzol, andererseits durch Einleiten von Chlorcyan in Bleiphenylmercaptid ($(C_6H_5S)_2Pb$), welches in Alkohol suspendirt und von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben war. Im ersteren Falle wird nach der Reaction in der Wärme mit Wasserdampf die neue Verbindung abdestillirt, getrocknet und fraktionirt. Im letzteren Falle fällt man mit Wasser fast reines Rhodanphenyl, welches zweimal rectificirt wird. Der neue Körper repräsentirt eine farblose, beim Aufbewahren allmählich gelb werdende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1·155 bei 17·5° und dem Siedepunkte 231° bei 706 mm. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200° erhitzt zerlegt er sich unter Wasserstoffaufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak. Kaliumsulfhydrat bildet aus ihm Phenylsulfhydrat neben Rhodankalium schon in der Kälte zurück.

J. Ponomareff (2) untersuchte die Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Persulfocyansäure*. Der Procefs beginnt bei 125° unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, wobei ein rothbraunes Oel von stechendem Geruch destil-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1753. — (2) Compt. rend. 79, 1335.

lirt. Gegen 170° sublimiren an die Wände der Retorte grofse glänzende Blätter, welche aus festem Chlorcyan ($C_3N_3Cl_3$) bestehen und das Destillat enthält nun Phosphorsulfochlorid ($PSCl_3$) neben Chlorschwefel (S_2Cl_2) und Phosphorchlorür. Nimmt man die Formel der Persulfocyansäure nach dem Vorschlage von Laurent und Gerhardt = $C_3N_3S_3H$ an, so verläuft der Procefs nach der Gleichung: $C_3N_3S_3H + 3\,PCl_5 = 2\,PCl_3 + S_2Cl_2 + PSCl_3 + HCl + C_3N_3Cl_3$. — Die Persulfocyansäure wird auch von Ammoniak angegriffen, wenn die beiden Körper in einem verschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhitzt werden. Neben Schwefelcyanammonium, welches durch Verdampfen mit Wasser aus dem Reactionsproduct sich verflüchtigt, entstehen hierbei, falls man mit einem Ueberschufs von Ammoniak operirt hatte, feine, aus kochendem Wasser umkrystallisirbare Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Werden dieselben schwach erhitzt, so sublimiren sie zum Theil und bei höherer Temperatur entweicht Ammoniak. Die Krystalle besitzen die Formel $C_4H_7N_7S$ und sind ihrem Verhalten nach eine Verbindung von Melamin mit Rhodanwasserstoffsäure = $C_3N_3(NH_2)_3$, CNSH. Von Kalihydrat werden sie in Melamin, welches ausfällt, und Rhodankalium zerlegt. — Aufser dieser Substanz entsteht bei der Reaction von Persulfocyansäure gegen Ammoniak noch eine kleine Menge Rhodanammonium, die sich aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation gewinnen läfst.

Bernhard Proskauer (1) hat eine Selenverbindung erhalten, welche dem von Buff (2) und Sonnenschein (3) dargestellten Sulfocyanäthylen ($C_2H_4(CNS)_2$) entspricht. Am aufsteigenden Kühler wurde Kaliumselencyanid mit Aethylenbromid digerirt, bis keine Ausscheidung von Kaliumbromid mehr erfolgte. Das Reactionsproduct wird vom Alkohol befreit, mit Wasser gewaschen und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine *Selencyanäthylen* krystallisirt in schönen weifsen Na-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1279. — (2) Jahresber. f. 1855, 609. — (3) Ebendaselbst 610.

deln, welche in kaltem Wasser und Aether nicht, in heifsem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind. Sie schmelzen bei 128° zu einer braunen Flüssigkeit und entsprechen der Formel $C_2H_4(CNSe)_2$. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird der Körper zu der Verbindung $C_2H_4(SeO_3H)_2$, einer *Aethylenselensäure* oxydirt, welche sehr zerfliefslich ist und ein Blei-, ein Silber-, sowie ein Baryumsalz bildet. — In ähnlicher Weise, wie das Selencyanäthylen, entsteht *Selencyanmethylen* ($CH_2(CNSe)_2$) aus Methylenjodid und Kaliumselencyanid.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

Berthelot (1) macht den Vorschlag, eine neue Klasse von Verbindungen, die *Carbonyle*, zu verzeichnen, welche sich von dem Radical CO herleiten und den Ketonen am nächsten stehen. Die drei Hauptrepräsentanten desselben sind das Allylenoxyd, nach Berthelot geschrieben (CH_2, CH_2)CO, das Diphenylenketon (C_6H_4, C_6H_4)CO und der Campher (C_5H_8, C_4H_8)CO.

Berthelot (2) veröffentlicht eine Untersuchung über die vorsichtige *Oxydation der Kohlenwasserstoffe.* Eine wässerige Lösung von *Amylwasserstoff* (1 cbcm auf 2 l Wasser), welche mit der Hälfte ihres Volums einer Chromsäuremischung (aus 500 Th. Wasser, 5 Th. krystallisirter Chromsäure und 1 Th. Kaliumbichromat) versetzt und fünf Wochen lang bei einer Temperatur von 15 bis 20° hingestellt worden war, hatte sich nach dieser Zeit in Baldriansäure verwandelt, hingegen lieferte das *Amylen* auf gleiche Weise behandelt neben Kohlensäure noch folgende flüchtige fette Säuren, welche durch fractionirte Fällung mit Baryumhydroxyd von einander getrennt wurden : Baldriansäure (36 Proc.), Buttersäure (16 Proc.), Propionsäure (17 Proc.),

(1) Compt. rend. **79**, 1093. — (2) Ebendaselbst 1485.

Essigsäure (28 Proc.) und Ameisensäure (3 Proc.). Bei der Fällung wird die Propionsäure durch jede der anderen Säuren verdrängt, danach die Buttersäure, dann die Baldriansäure, nächstdem die Essigsäure, und die Ameisensäure endlich verdrängt alle vorhergehenden. Dieses Resultat bringt Berthelot bezüglich der Essigsäure und Ameisensäure mit den Wärmemengen in Zusammenhang, die bei der Entstehung ihrer Salze frei werden und gröfser sind bei der Ameisensäure, als bei der Essigsäure. — Das Auftreten der Baldriansäure bei der vorsichtigen Oxydation des Amylens ist deshalb interessant, weil Chapman (1) das letztere durch eine Chromsäuremischung (chroms. Kali 5 Th., Wasser 100 Th. und die hinreichende Menge Schwefelsäure) bei einer Temperatur von 80 bis 90° zu Essigsäure und etwas Ameisensäure oxydirte und Truchot (2) aufser diesen Säuren bei demselben Procefs noch die Entstehung der Propionsäure und Buttersäure beobachtete. Nach Berthelot wird nicht, wie es hiernach scheinen sollte, zuerst Baldriansäure gebildet, welche durch weitere Oxydationen in die niederen Glieder der Fettsäurereihe zerfällt, sondern es lassen sich am Amylen verschiedene Angriffspunkte annehmen, wodurch es möglich wird, dafs die von Ihm beobachteten Oxydationsproducte zu gleicher Zeit entstehen.

S. Cloëz (3) berichtet über *Kohlenwasserstoffe aus Eisen*. Das zu den Versuchen dienende Material war Spiegeleisen, welches 0·04 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 0·06 Braunstein, eine kleine Menge Silicium und Spuren von Phosphor und Schwefel enthielt. Dasselbe wurde mit Salzsäure übergossen, die mit zwei Volumen Wasser verdünnt war und zur Beschleunigung der Einwirkung stand der Apparat im Wasserbade. Das entweichende Gas passirte zuerst zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, darauf ein aufrecht stehendes, Bimssteinstücke enthaltendes Gefäfs, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt

(1) Jahresber. f. 1866, 281. — (2) Ebendaselbst 282. — (3) Am. Chemist 5, 165; Compt. rend. 78, 1565.

waren, endlich eine Woulff'sche Flasche, die unter Wasser befindliches Brom enthielt. In den Waschflaschen sammelt sich ein Oel, das schon zu Anfang des Jahrhunderts von Proust beobachtet ist und nach der Rectification eine zwischen 118 und 124° destillirende Flüssigkeit gab, bestehend aus *Octylen*, C_8H_{16}. Aus der Bromflüssigkeit konnte kein Aethylenbromür, dagegen ein Körper destillirt werden, welcher annähernde analytische Zahlen für das Propylenbromür ($C_3H_6Br_2$) lieferte. Der Destillationsrückstand gab mit alkoholischem Kali behandelt Brom*heptylen* ($C_7H_{13}Br$) und Bromoctylen ($C_8H_{15}Br$), das erstere vom Siedepunkt 130°, das letztere vom Siedepunkt 150°. — Weiches Roheisen lieferte keinen öligen Kohlenwasserstoff. — Bezüglich dieser Abhandlung bemerkt Dumas (1), daſs man im weiſsen Eisen und gehärteten Stahl vielleicht eine chemische Verbindung der Constitution FeC annehmen könne.

E. Hardy (2) berichtet über die *Einwirkung von Brom auf Alkohole*. Wenn man auf absoluten Aethylalkohol, welcher sich in einem Kolben mit langem Halse befindet, in Intervallen eine geeignete Menge Brom flieſsen läſst, unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung, darauf den Hals zuschmilzt, im Wasserbade das Gemenge einige Stunden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos ist, so entweicht nach dem Oeffnen des Kolbens kein Gas und das Reactionsproduct hat sich in zwei Schichten getrennt. Die obere enthält wässerige Bromwasserstoffsäure, die untere Bromäthyl, freies Bromal und *Bromalalkoholat* (C_2HBr_3O, C_2H_6O), welches dem Chloralalkoholat von Personne (3) entspricht. Die Reaction von Brom auf Alkohol nach Hardy verläuft gemäſs der Gleichung: $3(C_2H_6O) + 8Br = C_2H_5Br + C_2HBr_3O, C_2H_6O + 4HBr + H_2O$. — Propylalkohol und Butylalkohol liefern ähnliche Producte, wenn sie mit Brom in beschriebener Weise behandelt werden. Das *Propylbromalpropylalkoholat* ($C_3H_3Br_3O$, C_3H_8O) ist eine schwach-

(1) Compt. rend. **78**, 1514; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 166. — (2) Compt. rend. **79**, 806. — (3) Jahresber. f. 1869, 504.

gelblich gefärbte Flüssigkeit, das *Butylbromalbutylalkoholat* ($C_4H_5Br_3O$, $C_4H_{10}O$) stellt eine nur in Kohlensäureatmosphäre destillirbare Flüssigkeit dar. Die entsprechende Verbindung aus Amylalkohol konnte nicht im reinen Zustande gewonnen werden.

A. Henninger (1) zieht aus Seinen Versuchen über die Einwirkung von *Ameisensäure* auf *Erythrit* (2) und *Glycol* (3) folgende Schlüsse. Der *Reduction eines mehrwerthigen Alkohols* geht die Bildung seines Formins voran; kann letztere nicht stattfinden, so tritt auch keine Reduction ein. Bei jeder Reduction verliert ein mehratomiger Alkohol zwei Atomicitäten : so liefert Glycol Aethylen, Glycerin Allylalkohol, Erythrit zuerst ein ungesättigtes Glycol $C_4H_6(OH)_2$, dann einen Kohlenwasserstoff C_4H_6.

P. Weselsky (4) hat Seine Untersuchungen über die Darstellung von *Jodsubstitutionsproducten* (5) fortgesetzt. Dieselben ergaben, daſs nur die aromatischen Verbindungen durch Jod und Quecksilber jodirt werden können und auch diese nur zum Theil. Indifferent erwiesen sich : Benzol, Toluol, Anthracen, Naphtalin, Styrol, sowie deren Nitro-, Chlor- und Bromderivate; ferner die Azoverbindungen : Azobenzol und Azoxybenzol; die Aldehyde : Bittermandelöl und Zimmtaldehyd; das Propylphenylketon; das Hydrobenzamid; die Monocarbonsäuren: Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluylsäure, Anissäure, Hippursäure; die Dicarbonsäuren : Phtalsäure, Iso- und Terephtalsäure; die Trimellithsäure; das Trinitrophenol und Trinitroresorcin; der Campher, das Borneol, die Campher- und Camphoronsäure; endlich die Alkaloïde : Morphin, Chinin, Cinchonin, Caffeïn, sowie das Kreatin und Kreatinin. — Dagegen waren oxydirbar die Phenole : Phenol, Kresol, Thymol, Resorcin, Brenzcatechin, Orcin; die Alkohole: Benzylalkohol, Zimmtalkohol; das Anethol; die niederen Nitroderivate des Phenols, Resorcins und Orcins;

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 242. — (2) Jahresber. f. 1873, 333 u. 334. — (3) Dieser Bericht, fette Säuren. — (4) Ann. Chem. **174**, 99 u. 379; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 332. — (5) Jahresber. f. 1869, 429.

die niederen Chlorderivate des Phenols; die niederen Sulfoderivate des Phenols und Resorcins; das Salicylaldehyd; die zweiatomigen Säuren: Oxybenzoësäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, sowie deren Nitroderivate und Phloretinsäure; das Salicylamid und die Salicylaminsäure; die Terpene: Terpentinöl, Wachholderöl und Citronenöl. — Das allgemeine Verfahren, dessen sich Weselsky bei dieser Methode bediente, bestand darin, daſs Er in die alkoholische Lösung der betreffenden Körper abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd eintrug. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Victor Meyer (1) hat Seine Untersuchungen über die *Nitroverbindungen der Fettreihe* (2) im Zusammenhange veröffentlicht.

Victor Meyer (3) theilt weitere Untersuchungen über die *Aethylnitrolsäure* (4) mit. Dieselbe ($C_2H_4N_2O_3$) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Nitroäthan, freilich nicht direct, sondern erst dann, wenn man zu der durch Absorption von salpetriger Säure grün gefärbten Lösung ein Alkali und darauf wieder eine Säure hinzufügt. *Aethylnitrols. Metallsalze* sind schön gefärbte Niederschläge, aber weder diese, noch die Alkaliverbindungen (5) lassen sich in reinem Zustande darstellen. Die Aethylnitrolsäure erleidet beim Aufbewahren dieselbe Zersetzung, welche sie beim Erhitzen (5) erleidet, nämlich in Essigsäure unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff und Untersalpetersäure. Gegen siedendes Wasser verhält sie sich ziemlich beständig, durch Kochen derselben mit wässerigen Alkalien wird Stickstoff entwickelt. Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser verwandelt die Aethylnitrolsäure in Essigsäure und Ammoniak, indem anfänglich salpetrige Säure entsteht (diese Reaction ist unter Abkühlung mittelst Eis vorzunehmen). Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Essigsäure und Stickoxydul. Aus diesen Reactionen er-

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 1. — (2) Jahresber. f. 1873, 302; f. 1872, 287. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 425. — (4) Jahresber. f. 1873, 304. — (5) Ebendaselbst 305.

giebt sich mindestens, daſs die Aethylnitrolsäure die Acetylgruppe enthält und einen Atomcomplex der Formel $CH_3 . CO . NO_2 . NH$ darstellt.

Victor Meyer und J. Locher (1) haben, von der Ansicht des Ersteren ausgehend (siehe die vorhergehende Abhandlung), daſs die Aethylnitrolsäure eine Acetylverbindung sei, die Untersuchungen über *Nitrolsäuren* weiter ausgedehnt und ihren Vermuthungen gemäſs gefunden, daſs nur die Nitroderivate primärer Alkoholradicale, welche die Gruppe CH_2-NO_2 enthalten, Nitrolsäuren zu liefern im Stande sind. Zur Untersuchung dieser Art wurden Normal- und Pseudonitropropan gezogen. Das Erstere verhält sich gegen Kali- und Kaliumnitrit wie Nitroäthan und liefert eine *Propylnitrolsäure*, welche man übrigens zweckmäſsig aus Nitropropan durch Einleiten von salpetriger Säure, Hinzufügen von Kali und Versetzen mit Schwefelsäure darstellt. Die aus der Reactionsmasse mittelst Aether ausgezogene Säure wird durch Umkrystallisiren aus demselben Medium gereinigt. Dieselbe bildet schwach lichtgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, welche durch Zusatz von Alkalien sich intensiv roth färben und bei dem Erwärmen über den Schmelzpunkt (60°) sich stürmisch unter Entbindung rother Dämpfe zersetzen. Die Propylnitrolsäure schmeckt süſs und beiſsend, mit Natriumamalgam und Wasser wird sie in Ammoniak, salpetrige Säure und wahrscheinlich auch Propionsäure gespalten, durch conc. Schwefelsäure in Stickoxydul und Propionsäure zerlegt. Schmilzt man dieselbe in eine Röhre ein und stellt sie beiseite, so beginnt nach 4 bis 5 Wochen sich eine spontane Umwandlung kund zu geben. Der geöffneten Röhre entströmen mit Heftigkeit rothe Dämpfe und die in derselben verbleibende Flüssigkeit besteht aus Propionsäure. Die Salze der neuen Substanz zersetzen sich analog denjenigen der *Aethylnitrolsäure* rasch unter Bildung von Nitriten. — Bei der Einwirkung einer alka-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 670, 786, 1137, 1506, 1510, 1618.

lischen Lösung von Pseudonitropropan auf Kaliumnitrit unter den früher (1) beschriebenen Bedingungen bildet sich ein von der Propylnitrolsäure völlig verschiedener Körper (*Propylpseudonitrol*). Derselbe besteht aus einem weifsen sandigen Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien gänzlich und in kaltem Aether sehr wenig löslich ist. Von warmem Alkohol und Chloroform wird er mit tiefblauer Farbe aufgenommen, aus welchen Lösungen er sich indefs beim Verdunsten wieder völlig ausscheidet. Wird die Lösung in Chloroform langsam verdunstet, so entstehen grofse farblose glasähnliche Krystalle vom monoklinen System und dem Axenverhältnifs a : b : c = 1·2911 : 1 : 0·6772 (1). Der Körper schmilzt bei 76° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen sich unter lebhafter Gasentwickelung in ein hellgrünes, nicht mehr erstarrendes Oel verwandelt. Natriumamalgam wirkt auf das in Wasser vertheilte Pseudonitrol weder bei Gegenwart von Säure, noch wenn das Alkali vorherrscht ein, zersetzt dagegen die alkoholische Lösung desselben unter Entfärbung und Bildung von salpetrigs. Salz, sowie einer weifsen flockigen Natronverbindung. Beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entbindet der neue Körper reichliche Mengen eines die Flamme verlöschenden Gases, kochendes Wasser zerlegt ihn nur zum Theil und mit wässerigen Alkalien erwärmt entwickelt er Stickstoff, unter Entstehung von salpetrigs. Salz. Seiner Bildungsweise zufolge kann die Constitution des Propylpseudonitrols durch die Formel $CH_3{-}\underset{|\atop CH_3}{C}{<}{NO_2 \atop NO}$ ausgedrückt werden. — Um ihre Vermuthung experimentell zu bestätigen, dafs bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Nitroderivate der normalen Alkohole die Gruppe CH_2 derselben unter Verlust von Wasserstoff in C=N.OH übergehe, haben Victor Meyer und J. Locher *Dibromnitroäthan gegen Hydroxylamin* reagiren lassen. Letzteres wurde aus dem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1614.

schwefels. Salz durch Zersetzung mittelst Baryumhydroxyd bereitet, darauf in die wässerige Hydroxylaminlösung das reine, mit etwas Alkohol vermischte Dibromnitroäthan eingetragen, umgeschüttelt und nun die Mischung unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen. Nach zwölf Stunden wird etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Die durch Verdunsten des letzteren erhaltene, durch Hinstellen über Schwefelsäure von dem Bromnitroäthan befreite Säure ist mit der auf gewöhnliche Weise erhaltenen *Aethylnitrolsäure* identisch, und daher ergiebt sich für die letztere als sehr wahrscheinliche Constitutionsformel $CH_3\text{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow N\text{-}OH \\ \searrow NO_2\end{smallmatrix}$, obwohl auch beispielsweise eine Formel $CH_3\text{-}\underset{|\atop NO_2}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O \searrow \\ \searrow NH\end{smallmatrix}$ sich mit der Bildungsweise durch Hydroxylamin vertragen könnte. — Im Anschlusse an diese Untersuchungen studirten Victor Meyer und J. Locher (1) das Verhalten des secundären Nitrobutans gegen salpetrige Säure. Zur Bereitung des Nitrokörpers diente das secundäre Jodbutyl (aus Erythrit), welches mit salpetrigs. Silber zersetzt wurde (120 g Jodbutyl, 150 g salpetrigs. Silber, letzteres mit dem gleichen Gew. ausgeglühten Sandes vermischt). Bei der unter lebhafter Erwärmung verlaufenden Reaction entweicht normales Butylen und die zurückbleibende Masse besteht aus einem Gemenge von Nitrobutan und Butylnitrit, welche durch fractionirte Destillation nur unvollständig von einander getrennt werden können. Das nicht völlig reine *secundäre Nitrobutan* siedet um 140° und ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe wurde behufs Ueberführung in das Pseudonitrol mit Kalilauge und salpetrigs. Kalium wiederholt und so lange geschüttelt, als sich von dem Oele noch löste. Das aufschwimmende Oel (Butylnitrit) entfernt man und versetzt die alkoholische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedene blaue geschmolzene, beim Erkalten fast farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1506.

lose Masse wird zerrieben mit verdünnter Kalilauge, sodann mit Wasser ausgewaschen und ohne Mithülfe von Wärme getrocknet. Die so gewonnene Substanz ist *Butylpseudonitrol* ($C_4H_8N_2O_3$), dessen rationelle Zusammensetzung analog derjenigen des Propylpseudonitrols durch die Formel $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\begin{smallmatrix}\diagup NO\\ \diagdown NO_2\end{smallmatrix}$ ausgedrückt werden kann. Dasselbe verhält sich bezüglich seiner Löslichkeit und der Eigenschaft, im festen Zustande weiſs, im flüssigen dagegen immer blau zu erscheinen, genau wie Propylpseudonitrol und nur sein Schmelzpunkt = 58° ist von demjenigen des letzteren (76°) merklich verschieden. — Da die Bildung der Nitrolsäuren aus normalen, sowie der Pseudonitrole aus secundären Nitrokörpern durch auffällige Farbenerscheinungen begleitet wird, so haben auf Grund desselben Victor Meyer und J. Locher Belegversuche mitgetheilt für die *Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole* der Reihe C_nH_{2n+1}, OH durch Farbenreactionen (1). Da die Entstehung der Nitrolsäuren durch die Anwesenheit der Gruppe $CH_2\text{-}NO_2$, diejenige der Pseudonitrole durch die Gruppe $CH\text{-}NO_2$ bedingt wird, hiernach die tertiären Nitrokörper der Fettreihe aber weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole zu bilden im Stande sind, so können die drei Klassen der Alkohole leicht durch folgende Reactionen unterschieden werden. Man bringt in ein kleines Destillirkölbchen mit seitlich angeblasenem Rohr etwas trockenes Silbernitrit, welches mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt ist, fügt das Jodid des fraglichen Alkohols hinzu und destillirt nach eingetretener Reaction über freier Flamme ohne Kühler ab. Das in einem Reagensrohr aufgefangene Destillat wird nun mit Kaliumnitrit und Kalilauge geschüttelt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Tritt hierbei überhaupt keine Färbung der Masse ein, so ist dadurch die Anwesenheit eines tertiären Alkoholradicals bewiesen, eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1510.

Rothfärbung der Masse zeigt ein primäres, eine Blaufärbung ein secundäres Alkoholradical an. Die Reaction ist mit großer Schärfe bei Anwendung von 0,3 g bis 0,5 g der Alkoholjodide zu erkennen. — Um die *Constitution der Pseudonitrole* mit Sicherheit aufzuklären, untersuchten Victor Meyer und J. Locher (1) die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, sowie oxydirender Mittel auf das *Propylpseudonitrol*. Das erstere Verfahren liefert keine Resultate, indem durch Natriumamalgam die alkoholische Lösung des Propylpseudonitrols in salpetrigs. Natrium und schmierige Producte umgewandelt wird, hingegen wurden günstigere Resultate bei der Oxydation erhalten, wodurch das Propylpseudonitrol in *Dinitropropan* $\left(CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\!\left\langle{NO_2 \atop NO_2}\right.\right)$ übergeführt wird. Zu dem Ende übergießt man 2 Th. trockenes feingepulvertes Pseudonitrol mit 16 Th. Eisessig und trägt allmählich unter gelindem Erwärmen (so daß die Reactionstemperatur 76° nicht überschreitet) $4^1/_2$ Th. Chromsäure ein. Nach vollendeter Einwirkung wird das Gemisch in Wasser gegossen, die Essigsäure durch wässeriges Alkali abgestumpft und das Reactionsproduct entweder durch Ausziehen mittelst Aether oder durch Destillation in Wasserdampf gewonnen. Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge bei der Zersetzung des Propylpseudonitrols durch Erwärmen. Es bildet nach der Destillation mit Wasserdampf und über Chlorcalcium getrocknet blendend weiße Krystalle von der Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_4$, dem Schmelzpunkte 53° und dem Siedepunkte 185·5°, bei welcher letzteren Temperatur es nicht zersetzt wird. Die Krystalle sublimiren unterhalb ihres Schmelzpunktes, sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und zerfließen in Alkohol, Aether und Eisessig. In Wasser sind sie sehr wenig, in wässerigen Alkalien nicht löslich. Ihrer Bildungsweise nach besitzen sie die obige Constitutionsformel, wodurch die rationelle Zusammen-

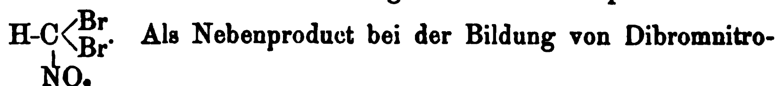
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1618.

setzung des Propylpseudonitrols = $CH_3\text{-}C(NO_2)(NO_2)\text{-}CH_3$ gesichert erscheint.

J. Tscherniak (1) untersuchte das Verhalten des *Nitromethans gegen Brom*. *Monobromnitromethan* entsteht aus trocknem Natriumnitromethan (Nitromethan mit alkoholischem Natron gefällt), wenn es in kleinen Portionen unter Umschütteln in die berechnete Menge Brom eingetragen wird. Die Reaction wird durch Hinzufügen kleiner Eisstückchen in die Masse gemäfsigt, das entstehende Oel abgehoben, durch Quecksilber vom überschüssigen Brom befreit und rectificirt. Es resultirt reines Monobromnitromethan als eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von heftigem Geruch und dem Siedepunkte 143 bis 144°. Sie ist löslich in Natronlauge unter starker Erwärmung, ebenfalls in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Wasser, in welchem sie untersinkt. — *Dibromnitromethan* bildet sich auf folgende Weise : Man wägt äquivalente Mengen von Brom, Monobromnitromethan und Kalilauge gesondert ab und erkaltet alle drei Flüssigkeiten durch Hineinwerfen von Eis. Darauf wird rasch die zweite mit der dritten gemengt und nachdem unter fortwährendem Bewegen des Gefäfses Auflösung erfolgt ist, diese *sogleich* unter tüchtigem Schütteln in das vorbereitete Brom gegossen. (Die Lösung des Kaliumbromnitromethans zersetzt sich sehr rasch.) Aus dem Rohproduct entfernt man das beigemengte Brom durch ein wenig, aber nicht im Ueberschufs hinzugefügtes Quecksilber und unterwirft der fractionirten Destillation. Die zwischen 155 und 160° übergehenden Antheile geben mit Quecksilber geschüttelt, mit Wasserdampf destillirt und über Chlorcalcium getrocknet reines Dibromnitromethan. Dasselbe bildet ein farbloses, sehr stechend riechendes Oel, welches nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, ein hohes specifisches Gewicht zeigt und sich in wässerigem Natron unter be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 916.

deutender Erwärmung löst. Es verhält sich wie eine einbasische Säure und kann daher durch folgende Formel interpretirt werden



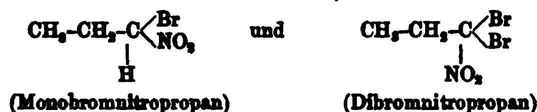
$\mathrm{H{-}C{<}^{Br}_{Br}}$ (mit $\mathrm{NO_2}$ am C). Als Nebenproduct bei der Bildung von Dibromnitromethan entsteht ein in Alkalien unlösliches Oel, welches seinem Verhalten nach Brompikrin ($\mathrm{CBr_3NO_2}$) ist.

Monobromnitroäthan (1) wird nach J. Tscherniak (2) besser erhalten, wenn man nicht, wie sonst üblich, Brom zu Nitroäthan, sondern umgekehrt Nitroäthan in Brom tröpfelt. Unter beständigem Schütteln und Hineinwerfen von Eisstücken, um die Reaction zu mäfsigen, entsteht die fragliche Verbindung, welche schon nach zwei Rectificationen völlig rein vom Siedepunkte 146 bis 147° erhalten wird.

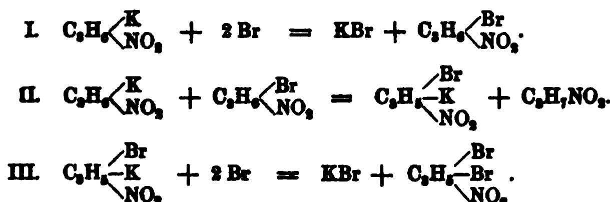
Victor Meyer und J. Tscherniak (3) stellten Untersuchungen an über die Substitution nitrirter Fettkörper. *Kaliumpseudonitropropan* wurde zu dem Ende aus Pseudonitropropan und wässeriger starker Kalilauge bereitet und eine 1 Mol. entsprechende Menge Brom unter Abkühlung und fortwährendem Schütteln demselben hinzugefügt. Das am Boden des Gefäfses sich abscheidende Oel wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und einmal rectificirt. Es besteht aus reinem *Monobrompseudonitropropan*, einem schweren, stark lichtbrechenden Liquidum mit dem Siedepunkte 148 bis 150°. In Kalilauge ist es völlig unlöslich, wodurch seine Constitution (das Fehlen eines durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs ausdrückend) mittelst der folgenden Formel versinnlicht werden kann : $\mathrm{CH_3{-}C{<}^{Br}_{NO_2}}$ (mit $\mathrm{CH_3}$ am C). — Ganz anders wie das Pseudonitropropan verhält sich das Normalnitropropan, wenn es in angegebener Weise mit Kali und Brom behandelt wird. Hier entsteht nicht ein einziges Monobromderivat, sondern ein Gemenge von Nitropropan, Mono-

(1) Jahresber. f. 1873, 302. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 916. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 712.

brom- und Dibromnitropropan, welche drei Körper durch fractionirte Destillation des Rohproductes von einander getrennt werden. Um das Dibromnitropropan von dem Monobromderivat völlig zu trennen, werden die oberhalb 175° siedenden Fractionen mit starker Kalilauge geschüttelt, von der letzteren getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt. Das so erhaltene *Dibromnitropropan* bildet ein farbloses, von 184 bis 186° siedendes, stechend riechendes Oel, welches in Kalilauge unlöslich ist. *Monobromnitropropan,* durch fortgesetzte Fractionirung des Rohproductes rein erhalten, ist ein äufserlich von der so eben beschriebenen Verbindung nicht zu unterscheidendes Oel von dem Siedepunkte 155 bis 160° und der Eigenschaft, in Kalilauge löslich zu sein. Die Formeln der zwei Verbindungen ergeben sich wie folgt :



wodurch es deutlich wird, dafs die erstere, welche noch ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom enthält, ein mit sauren Eigenschaften behafteter, die zweite aber ein neutraler Körper ist. Die Bildung von Nitropropan, Monobrom- und Dibromnitropropan zu gleicher Zeit kann durch folgende Gleichungen interpretirt werden :



J. Champion (1) bespricht eine allgemeine Methode der *Ueberführung von Alkoholen in Salpetersäureäther,* welche eine Modification der früher (2) von Ihm angegebenen ist. Nach

(1) Compt. rend. 78, 1150. — (2) Jahresber. f. 1871, 875.

der neueren Methode läfst man auf die Aetherschwefelsäuren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken bei gewöhnlicher Temperatur. Für die verschiedenen Alkohole der Fettreihe hat man das Säuregemisch zu modificiren. Methyl- und Aethylalkohol reagiren am besten gegen ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure, die Alkohole der höheren Reihe gegen ein solches von 1 Salpetersäure und 3 Schwefelsäure.

A. Steiner (1) erhielt *Dibrommethan* (CH_2Br_2) neben Bromoform aus Brommethyl und Brom beim 3 bis 4 stündigen Erhitzen auf 250°. Das Reactionsproduct wird nach dem Waschen mit verdünntem Alkali getrocknet und fractionirt, wodurch das Bromoform von dem Dibrommethan getrennt wird. Letzteres ist eine Flüssigkeit, siedet zwischen 80 und 82° und hat das spec. Gew. 2·0844 bei 11·5°.

E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer (2) stellen den *Methyläther* nach folgender Vorschrift dar. Man erhitzt am Rückflufskühler 13 Th. Methylalkohol mit 20 Th. Schwefelsäure allmählich bis auf 140°. Das sich entwickelnde Gas wird durch Natronlauge gewaschen und zur Absorption in Schwefelsäure geleitet, die von dem Aether das 600 fache seines Volums absorbirt und damit eine Verbindung der Formel $SO\langle{(OH)_2 \atop (OCH_3)_2}$ bildet. Diese, welche sich beim Aufbewahren nicht verändert, entbindet Methyläther, wenn man 1 Th. derselben in 1 Th. Wasser eintröpfeln läfst.

E. B. Shuttleworth (3) empfiehlt zur Reinigung des zersetzten *Chloroforms* von Chlor und Salzsäure das Schütteln mit einer Lösung von unterschwefligs. Natrium.

Chr. Rump (4) hat eine Abhandlung über das *Chloroform* veröffentlicht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 507. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 699; N. Rep. Pharm. **23**, 305. — (3) Am. Chemist **4**, 339. — (4) Arch. Pharm. [3], **5**, 313 u. 323.

R. Rother (1) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung von *Jodoform*. 32 Th. Jod, 32 Th. kohlens. Kalium, 16 Th. (95 Proc.) Alkohol und 80 Th. Wasser werden bis zur Entfärbung erwärmt, die klare Flüssigkeit abgegossen, die abgeschiedenen Krystalle von Jodoform gesammelt und das davon ablaufende Filtrat mit 16 bis 24 Th. Chlorwasserstoff unter Hinzufügung von 2 bis 3 Th. saurem chroms. Kalium versetzt. Darauf wird mit kohlens. Kalium neutralisirt und überdiefs 32 Th. desselben eingetragen, zugleich mit 6 Th. Jod und 16 Th. Alkohol. Nach der Einwirkung im Wasserbade wird das Product wie oben behandelt, wodurch man eine neue Menge Jodoform erhält. Die Behandlung mit chroms. Kalium und Salzsäure hat den Zweck, das in Form von Jodkalium vorhandene Jod durch die Chlorentwickelung disponibel zu machen.

Victor Meyer (2) macht auf die Gefahr aufmerksam, welche man bei der Darstellung von *Nitroform* laufen kann, weil die Reaction von Trinitroacetonitril gegen Wasser unter Umständen mit einer heftigen Explosion verbunden ist.

G. Gustavson (3) ist es geglückt, den *Tetrajodkohlenstoff* CJ_4 durch Wechselwirkung von Jodaluminium gegen Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten. Das zur Verwendung kommende Jodaluminium wird auf die Weise dargestellt, dafs man metallisches Aluminium (Blatt oder Draht) etwa mit $^1/_{100}$ der zur Umwandlung desselben in die fragliche Verbindung nöthigen Menge Jod in einer Retorte am Rückflufskühler zusammenbringt. Man leitet Kohlensäure in die Retorte und erhitzt, wobei die Reaction unter Lichtentwickelung eintritt und sich nun ohne äufsere Erwärmung bis zum völligen vorsichtigen Eintragen des anzuwendenden Jodes vollzieht. Endlich wird noch bis zum Siedepunkte des Jodaluminiums erhitzt. Zur Darstellung des Tetrajodkohlenstoffs tröpfelt man in eine Lösung von 1 Th. Jodaluminium in 3 Th. Schwefelkohlenstoff, nachdem dieselbe

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 598. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1744 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. Pharm. **172**, 173; Petersb. Acad. Bull. **19**, 486; Compt. rend. **78**, 1126.

auf 0° abgekühlt ist, den Chlorkohlenstoff, welcher vorher mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff vermischt war, wobei Luftzutritt zu vermeiden ist. ($3\,CCl_4 + 4\,AlJ_3 = 3\,CJ_4 + 4\,AlCl_3$.) Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit vom Chloraluminium wird dieselbe mit Wasser gewaschen und vom Schwefelkohlenstoff anfangs mittelst Destillation, sodann durch Ueberleiten von Kohlensäure über den Rückstand befreit. Den letzteren wäschst man mit saurem schwefligs. Natrium und Wasser und trocknet ihn an der Luft. Der so erhaltene dunkelrothe Jodkohlenstoff kann in einer Faraday'schen Röhre aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden, indem man die in dem einen Schenkel befindliche Lösung durch eine Kältemischung zum Krystallisiren bringt, die Mutterlauge in den anderen Schenkel giefst, den ersteren abschneidet und die Krystalle mittelst eines Kohlensäurestroms trocknet. Der Tetrajodkohlenstoff bildet dunkelrothe Octaëder vom spec. Gew. 4·32 bei 20°; durch Erwärmen wird er leicht in Kohle und Jod dissociirt und mit Chlor resp. Brom unter Wasser behandelt verwandelt er sich in den entsprechenden Chlor- resp. Bromkohlenstoff. Durch Kochen mit Wasser sowie mit schwacher Jodwasserstoffsäure liefert er Jodoform. Auch zersetzt er sich mit alkoholischem Kali leicht, mit Schwefelsäure und wässerigem Kali schwierig.

G. Bruylants erhielt aus dem Valeraldehyd mittelst Ueberführung in die Verbindung $C_4H_9CHCl_2$ (durch Phosphorpentachlorid) und Behandeln desselben mit Kaliumhydroxyd das *Isopropylacetylen* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CH\text{-}C\equiv CH$. Dasselbe ist nach den Mittheilungen von L. Henry (1) eine farblose, sehr leichte Flüssigkeit, welche gegen 35° siedet. Mit Brom giebt es ein Di- und Tetrabromür und vereinigt sich wie die Acetylene mit ammoniakalischer Kupfer- sowie Silberlösung. Dieses Isopropylacetylen ist isomer mit zwei anderen Körpern von der Formel

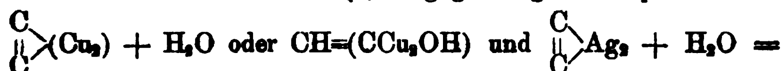
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 759.

C_5H_8, von welchen der eine, das Valerylen, von Reboul (1) vielleicht durch die Formel $\frac{CH_3}{CH_3}>C{=}C{=}CH_2$ ausgedrückt, der andere, von Friedel dargestellte, als normales Propylacetylen $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH$ betrachtet werden kann.

Nach einer Notiz von P. und A. Thénard (2) kann das *Acetylen* unter dem Einflusse der Elektricität im flüssigen sowohl als auch im festen Zustande gewonnen werden. Das *feste Acetylen* widersteht allen Lösungsmitteln, selbst der rauchenden Salpetersäure in der Kälte. Es hat ein glasartiges oder hornähnliches Ansehen.

Dumas (3) zeigte der französischen Academie eine Röhre, in welcher eine beträchtliche Menge festen Acetylens nach der Methode von Thénard bereitet sich vorfindet.

R. Blochmann (4) giebt für das *Acetylenkupfer* und das *Acetylensilber* auf Grund genauer Elementaranalysen und den Ansichten von Berthelot (5) entgegen folgende resp. Formeln:



$\overset{C}{\underset{C}{\|}}>(Cu_2) + H_2O$ oder $CH{=}(CCu_2OH)$ und $\overset{C}{\underset{C}{\|}}>Ag_2 + H_2O$ =

$C_2H_2Cu_2O$ und $C_2H_2Ag_2O$. Nach Blochmann ist es zweckmäfsig, das Acetylen in Gasgemischen mittelst der Kupferbestimmung des Acetylenkupfers zu ermitteln. — Berthelot (6) hält, entgegenstehend dieser Mittheilung, Seine früheren Formeln des Acetylenkupfers und Acetylensilbers aufrecht. Die von Blochmann analysirten Salze waren über Chlorcalcium getrocknet, während Berthelot die seinigen im Trockenapparat gänzlich wasserfrei gewann. Für die ersteren pafst daher die Formel $(C_2HAg_2)OH$ und $(C_2HCu_2)OH$, für die letzteren $(C_2HAg_2)_2O$ und $(C_2HCu_2)_2O$.

M. P. v. Wilde (7) bereitet *Acetylen* durch Ueberleiten von

(1) Jahresber. f. 1864, 505; f. 1865, 509. — (2) Compt. rend. **78**, 219. — (3) Compt. rend. **78**, 818. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 274; Ann. Chem. **173**, 174. — (5) Jahresber. f. 1866, 511. — (6) Bull. soc. chim. [2] **22**, 441. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 352 bis 357.

Aethylenchloriddämpfen über ein mit Natronkalk gefülltes rothglühendes Porcellanrohr. — Wird Acetylen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz zusammengebracht, so nehmen 2 Vol. des ersteren 4 Vol. Wasserstoff auf, um damit 2 Vol. *Aethylwasserstoff* (C_2H_6) zu bilden. — Aus Aethylen entsteht auf dieselbe Weise gleichfalls Aethylwasserstoff. — Bei der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes auf das Acetylen erhält man einen festen braunen amorphen Körper, welcher den gewöhnlichen Lösungsmitteln widersteht (siehe oben Thénard) und auf einem Platinblech erhitzt unter Zurücklassung einer sehr porösen Kohle verbrennt.

E. Bourgoin (1) theilt mit, daſs Er durch Einwirkung von Chlor auf *Acetylenperbromid* (2) ($C_2H_2Br_4$), sei es im diffusen, sei es im Sonnenlichte, einen Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_4Br_2$ erhalten habe. Am besten und raschesten operirt man im Sonnenlichte mit Hülfe von Flaschen, die mit Chlorgas gefüllt sind und Acetylenperbromid enthalten. Nach der Absorption des Chlors wird dasselbe wieder zugeleitet, so lange als keine Reaction mehr stattfindet. Die nun an den Wänden der Gefäſse sich absetzenden Krystalle werden gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie sind die erwähnte Verbindung und stellen rechtwinkelige, fast geschmacklose Prismen dar von campherähnlichem Geruch, welche bei 100 bis 200° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Auf 185° in einem verschlossenen Rohr erhitzt verliert die Verbindung sämmtliches Brom und es entsteht der Körper C_2Cl_4.

E. Bourgoin (3) hat eine Vergleichung der zwei Körper von der Formel $C_2H_2Br_4$, dem Acetylenperbromid und dem Dibromäthylenbromür mit einem dritten von Ihm erhaltenen, dem *Tetrabromäthylenhydrür* angestellt. Die beiden ersteren sind flüchtige Substanzen nnd werden als identisch betrachtet. Dagegen ist die letztere mit diesen isomer, welches die folgen-

(1) Compt. rend. **79**, 1497. — (2) Berthelot, Jahresber. f. 1866, 509. — (3) Compt. rend. **79**, 953; Bull. soc. chim. [2] **22**, 444; Ann. chim. phys. [5] **3**, 421.

den Untersuchungen bewahrheiten. Das Tetrabromäthylenhydrür wird durch Einwirkung von Brom auf wässerige Dibrombernsteinsäure bei 170° dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Aetheralkohol gewinnt man den neuen Körper in schönen langen Nadeln, welche bei 54·5° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 206° sich in Dampf verwandeln, sich ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen und unlöslich in Wasser sind. Das zur Vergleichung dienende Acetylenperbromid wurde aus Acetylen und Brom unter Wasser dargestellt. Das erhaltene Product zeigte die Eigenschaften des von Reboul beschriebenen Dibromäthylenbromürs, wodurch die Isomerie des Tetrabromäthylenhydrürs mit dem Acetylenperbromid dargethan ist.

L. Henry (1) hat constatirt, daſs das *Chloral*, ähnlich wie es mit Alkoholen Verbindungen von der Formel $CCl_3\text{-}CH\Big<{O(X) \atop OH}$ eingeht, so auch mit *Aethylenmonochlorhydrin* $\Big|{CH_2 . Cl \atop CH_2 . OH}$ sich vereinigt zu einem Körper von der Formel $CCl_3\text{-}CH\Big<{O\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl \atop OH}$. Derselbe ist eine dicke zähe Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und beim Erhitzen sich dissociirt. Mit Acetylchlorid liefert er ein Acetylderivat : $CCl_3\text{-}CH\Big<{O . CH_2\text{-}CH_2Cl \atop O . C_2H_3O}$ und mit Phosphorpentachlorid ein Chlorür : $CCl_3CH\Big<{O . CH_2\text{-}CH_2Cl \atop Cl}$. Letzteres siedet ohne Zersetzung bei 235°, besitzt die Dichtigkeit 1·577 bei 8° und ist eine farblose klare Flüssigkeit von stechendem Camphergeruch und süſslichem Geschmack. In Wasser ist sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Mit *Milchsäureäthyläther* verbindet sich das Chloral ebenfalls und giebt dieses Product mit Phosphorpentachlorid behandelt einen Körper von der Formel

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 762.

$CCl_3\text{-}CH\langle{}^{O\text{-}CH\langle{}^{CH_3}_{CO\,.\,OC_2H_5}}_{Cl}$. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit von merkwürdigem Geruch, süfslichem Geschmack und dem spec. Gew. 1·42 bei 11°. Er ist nicht destillirbar und unlöslich in Wasser. — *Aethylenglycol* und Chloral vereinigen sich mit Heftigkeit und die entstehende Verbindung liefert mit Phosphorpentachlorid folgenden Körper :



$CCl_3\text{-}CH\langle{}^{O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O}_{Cl}\quad{}_{Cl}\rangle CH\text{-}CCl_3$.

Derselbe ist eine nicht destillirbare zähe Flüssigkeit mit dem specifischen Gew. 1·73 bei 17°.

Nach L. Henry (1) reagirt Chloracetyl gegen Aethylenchlorhydrin ($C_2H_4(OH)Cl$) bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Chloracetin* ($C_2H_4(O\,.\,C_2H_3O)Cl$), welches Verhalten sich zu einem Vorlesungsversuch eignet.

Eugen Demole (2) erhielt *Glycol* neben unverändertem Aethylenbromid und Essigäther, als Er gleiche Moleküle Aethylenbromid (195 g) und Kaliumacetat (102 g) mit 80grädigem Alkohol (200 g) 16 bis 18 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflufskühler zum Sieden erhitzte. — Hierzu bemerkt A. Zeller (3), dafs es Ihm nicht gelungen sei, nach dieser Methode Glycol zu erhalten, dafs im Gegentheil dadurch *Monoacetylglycol* erhalten werde. Zu dem letzteren Resultate gelangte auch Abbot (4), wonach in einer Berichtigung E. Demole (5) angiebt, dafs nicht ein Alkohol von 80 Proc., sondern ein solcher von 90 Proc. bei der oben erwähnten Reaction anzuwenden sei.

A. Zeller und G. Hüfner (6) erhielten reinstes *Glycol* durch zehnstündiges Erhitzen am Rückflufskühler von 1 Mol. kohlens. Kalium in Wasser gelöst und 1 Mol. Aethylenbromür. Das Glycol besafs den corrigirten Siedepunkt 194°.

Lorin (7) untersuchte die *Einwirkung von Oxalsäure auf*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 67. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 641; Bull. soc. chim. [2] **22**, 498; Ann. Chem. **172**, 117. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 268. — (4) Kolbe, Ebendaselbst 270. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1567. — (6) J. pr. Chem. [2] **10**, 270. — (7) Bull. soc. chim. [2] **22**, 104; Compt. rend. **79**, 387.

Glycol. Die Reaction beginnt bei 80° unter Entbindung reiner Kohlensäure; zu gleicher Zeit destillirt Ameisensäure und das Destillat enthält successive 6·7 bis 56·7 Proc. der letzteren. Dasselbe wird mit dem Rückstande in der Retorte vereinigt und fractionirt. Die zwischen 172 und 175° siedenden Antheile bestehen aus reinem *Diameisensäureglycoläther* $\left(C_2H_4<\begin{matrix}OHCO\\OHCO\end{matrix}\right)$ und die bei 120 bis 172° siedenden Destillationsproducte enthalten vielleicht Monoameisensäureglycoläther. Dieselben Körper entstehen neben Glycol und wenig freier Ameisensäure, sowie Ameisensäureäthyläther, wenn man ameisens. Kalium auf ein Gemisch von Aethylenbromür und Alkohol bei 85° einwirken läfst. — Das Glycol verhält sich, nach Lorin, der Oxalsäure gegenüber dem Glycerin analog.

F. Baumstark (1) beobachtete die Bildung einer *Aethylidenverbindung*, als Er Aethylen in eine alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung leitete bei einer Temperatur von 60 bis 65° und zwar so lange, bis das Jod verschwunden war, sodann auf 70 bis 75° mit Unterbrechung der Zuführung von Aethylen erhitzte und diesen Procefs mehrmals wiederholte. Durch Wasser wird ein Oel abgeschieden, welches man Anfangs mit diesem, später mit wässerigem Natron wäscht, darauf trocknet und rectificirt. Auf diese Weise gewonnen besteht die neue Verbindung aus einem Anfangs wasserklaren, später am Lichte sich gelb und endlich braun färbendem Oel von süfslich betäubendem, senfölartigem Geruch, welches in Wasser untersinkt und die empirische Formel C_4H_9JO besitzt. Beim Erhitzen auf 150° verändert ihn Kalilauge nicht, Natriumalkoholat verwandelt ihn jedoch bei derselben Temperatur unter Bildung von Jodnatrium in Acetal $\left(C_2H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right)$, wodurch es wahrscheinlich wird, dafs die rationelle Zusammensetzung der fraglichen Verbindung durch die Formel $CH_3\text{-}CH<\begin{matrix}J\\OC_2H_5\end{matrix}$ ausgedrückt werden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1172.

kann. — Die Bildung derselben wurde auch bei der Einwirkung von Jodäthylen auf Alkohol von 70° Wärme beobachtet.

G. Gustavson (1) erhielt *Aethylidenjodür* (CH_3-CHJ_2), als Er Jodaluminium auf Aethylidenchlorür einwirken liefs. Man löst das erstere in Schwefelkohlenstoff und läfst das letztere tropfenweise in die auf 0° erkaltete Mischung einfliefsen. Der Procefs verläuft gemäfs der Gleichung: $3\,C_2H_4Cl_2 + 2\,AlJ_3 = 3\,C_2H_4J_2 + 2\,AlCl_3$. Vom Bodensatze getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt liefert das Reactionsproduct den neuen Körper, welcher eine zwischen 177 und 179° nicht ohne Zersetzung siedende bräunliche Flüssigkeit darstellt mit dem specifischen Gewicht 2·84. Sie löst sich nur schwierig in absolutem Alkohol und ist wahrscheinlich identisch mit der von Berthelot (2) aus Acetylen und Jodwasserstoff erhaltenen Verbindung. Mit einer schwachen alkoholischen Lösung von Kali auf dem Wasserbade erhitzt zersetzt sich der Körper in Alkohol und Vinyljodür (C_2H_3J), welches letztere mit dem aus Aethylenjodür dargestellten identisch ist.

C. Friedel (3) kommt in Seiner Untersuchung über die *isomeren Bromjodäthylene* zu dem Resultat, dafs ein drittes, von Lagermarck beschriebenes Bromjodäthylen (siehe unten) nicht existirt, sondern identisch ist mit dem früher von Reboul (4) aus Aethylenbromür und Jodwasserstoff erhaltenen Körper. Die Lagermarck'sche Substanz besitzt nur den Zustand gröfserer Reinheit im Vergleich zu derjenigen von Reboul.

H. Lagermarck (5) hält in einer neuen Abhandlung die Existenz eines dritten, von Ihm früher beschriebenen (6) *Bromjodäthylens* aufrecht. Dasselbe wird am vortheilhaftesten darge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 781; Bull. soc. chim. [2] 22, 18; Petersb. Acad. Bull. 19, 462; Ann. chim. phys. [5] 2, 397. — (2) Jahresber. f. 1867, 344. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 106; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 655 (Corresp.); Compt. rend. 79, 164. — (4) Jahresber. f. 1870, 489. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 907. — (6) Jahresber. f. 1873, 319.

stellt, indem man durch eine Lösung von Bromjod in Aethylenbromür bis zur Sättigung einen Strom von Aethylen leitet und zwar bei einer Temperatur von 20°. Das Bromjod wird zu diesem Zwecke nach folgender Methode bereitet. Man mischt Brom und Jod in äquivalenten Verhältnissen, erwärmt schwach bis zur völligen Auflösung des Jods und läſst erkalten, wodurch das Bromjod sich krystallinisch abscheidet. Das Rohproduct aus Bromjod und Aethylenbromür wird mit wässerigem Kali entfärbt, über Chlorcalcium getrocknet und werden die verunreinigenden Körper bis zu 147° abdestillirt. Der Kolbenrückstand erstarrt zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur. Die darin enthaltenen Krystalle werden abgepreſst, mit wässerigem Kali unter Erwärmen wieder entfärbt, nach dem Krystallisiren abermals gepreſst und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Bromjodäthylenkrystalle liegt bei 25·5°; sie sind weiſs, häufig groſs, geben beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit, zersetzen sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, während sie im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung destilliren, und lösen sich nicht in Wasser, dagegen ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sowie sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, starker Essigsäure und kochendem Alkohol. Das specifische Gewicht der Verbindung bei 18° ist 2·705. Durch Bromdämpfe bei der Temperatur von 0° wird dieselbe in Bromjod und Aethylenbromür zerlegt. Löst man Bromjodäthylen in starkem Alkohol, fügt eine alkoholische Lösung von essigs. Kalium hinzu und läſst das Gemisch einige Zeit hindurch ruhig stehen, so hat eine Umsetzung in Bromkalium und Jodacetin (1) $\left(C_2H_4{<}^{J}_{O}.C_2H_3O\right)$ stattgefunden, welches letztere von dem ersteren mittelst Wasser getrennt wird. — Nach Lagermarck wird das niedrig siedende Bromjodäthylen Reboul's (2) viel leichter erhalten, wenn man nicht, gemäſs dessen Vorschrift, eine wässerige Lösung von Jodwasser-

(1) Simpson, Jahresber. f. 1859, 486. — (2) Jahresber. f. 1870, 489.

stoff, sondern das wasserfreie Gas auf Bromvinyl einwirken läfst. Zu dem Zwecke schüttet man in ein starkes, an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr etwas Dreifach-Jodphosphor, legt darüber eine mit der zur Zersetzung desselben nöthigen Menge Wasser gefüllte Kugel und führt endlich ein Probirröhrchen ein, in welches man durch ein Trichterrohr eine für die beabsichtigte Reaction genügende Menge Bromvinyl (C_2H_3Br) bringt. Das starke Glasrohr wird am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen, zugeschmolzen und in eine Kältemischung gestellt, wodurch die mit Wasser gefüllte Kugel zerspringt. Die beim Herausnehmen des Rohres eingetretene Reaction läfst man bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden. Durch Kali entfärbt, getrocknet und einmal destillirt stellt der reine Körper eine schwach hellgelbe Flüssigkeit dar vom Siedepunkte 142 bis 143° und dem specifischen Gew. 2·452 bei 16°. Er ist nach Lagermarck eine Aethylidenverbindung; durch Einwirkung von Brom entsteht aus demselben gebromtes Bromäthyl, mit alkoholischem Kali wird Jodkalium und Bromvinyl (C_2H_3Br) gebildet. — Was das höher siedende Bromjodäthylen Reboul's (1) anlangt, so unterscheidet sich dasselbe von der festen Verbindung Lagermarck's hauptsächlich dadurch, dafs es nicht krystallisirt beim Abkühlen auf — 18°). — Den Einwürfen Friedel's (siehe oben) gegenüber constatirt Lagermarck, dafs eine geringe Beimengung der hier besprochenen Verbindung Reboul's zu der Seinigen keineswegs die Krystallisationsfähigkeit der letzteren beeinträchtige.

M. Simpson (2) erhielt durch Einleiten von Aethylen in eine Bromjodlösung einen Körper von der Zusammensetzung C_2H_4BrJ. Die Bromjodlösung wurde durch Eintragen von mehr als 1 Mol. feingepulverten Jodes in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermischtes Mol. Brom dargestellt. Beim Eintragen wird tüchtig gerührt und kühlgehalten und die erhaltene schwarze

(1) Jahresber. f. 1870, 489. — (2) Chem. News **29**, 58; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 51; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 130 (Corresp.); siehe auch den vorhergehenden Artikel.

Lösung durch Decantiren vom ungelösten Jod getrennt. Die neue Verbindung bildet lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 28°, dem specifischen Gewicht 2·516 bei 29° und dem Siedepunkte zwischen 162 und 167°. Am Lichte werden sie braun durch Ausscheidung von Jod. Sie sind isomer mit den von Pfaundler (1) und später von Reboul (2) erhaltenen Verbindungen. — In ähnlicher Weise wie das Bromjodäthylen wurde *Bromjodpropylen* (C_3H_6BrJ) erhalten, welches nicht ohne Zersetzung zwischen 160 und 168° siedet. Mit alkoholischem Kali behandelt zerlegt es sich in Bromkalium und Brompropylen (C_3H_5Br). — *Joddibromvinyl* ($C_2H_3Br_2J$) entsteht nach Simpson durch Eintragen von Bromvinyl in Bromjodlösung. Es ist eine farblose ölige, nicht ohne Zersetzung zwischen 170 und 180° siedende Flüssigkeit, von einem süßen scharfen Geschmack und dem specifischen Gew. 2·86 bei 29°. Mit feuchtem Silberoxyd erhitzt wird daraus Bromvinyl zurückgebildet.

Nach einer Untersuchung von Gagarin (3) und einer Bemerkung dazu von Butlerow (4) wird die Existenz des festen *Bromjodäthylens* von Lagermarck (5) und Simpson (5) als unter sich identisch bestätigt, dagegen die einheitliche Natur der höher siedenden Verbindung Reboul's (6) in Zweifel gezogen.

C. Bullock (7) giebt an, daſs bei der Destillation von *Alkohol* über Aetzkalk nur eine geringe Menge völlig absoluten Alkohols erhalten werden kann. Die zuerst übergehenden Antheile sind wie die letzteren Portionen wasserhaltig. Die Destillate enthalten sämmtlich Kalk, welcher durch Destillation über Weinsäure entfernt werden kann.

J. L. Smith (8) bedient sich zur Gewinnung von *absolutem Alkohol* folgender Methode. In $1^1/_2$ l (94procent.) Alkohol werden 180 g gröblich gepulverten gebrannten Kalks geschüttet und

(1) Jahresber. f. 1865, 488. — (2) Jahresber. f. 1870, 489. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 733 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 734 und 1456 (Corresp.). — (5) Siehe oben. — (6) Jahresber. f. 1870, 489. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 4, 891. — (8) Am. Chemist 5, 120; Chem. News 30, 234.

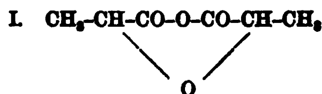
acht Tage beiseite gestellt. Durch einen Heber wird der nun 98procentig gewordene Alkohol abgezogen und am Rückflufskühler mit einer neuen Menge Kalk (120 g auf 1 l) $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang erwärmt und sodann destillirt.

E. Squibb (1) veröffentlicht eine Tabelle zur Bestimmung des *Alkoholgehalts* in käuflicher Waare, welche nebst der üblichen Zusammenstellung von specifischem Gewicht und Alkoholprocentem noch das Gewicht einer Gallone von käuflichem wässerigem Alkohol verschiedener Stärke aufgezeichnet enthält.

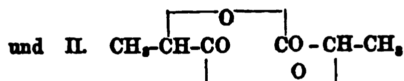
Nach E. Sell und M. Salzmann (2) bildet sich bei der *Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat,* wenn ein Ueberschufs des ersteren vermieden wird, Aethylbromid, Alkohol, Essigäther und Monobromessigsäureäther. Wird Brom im Ueberschusse angewendet, so entsteht als Hauptproduct *Dibromäthylenbromür* ($C_2H_2Br_4$) neben Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol und Monobromessigsäureäthyläther.

A. P. N. Franchimont (3) hat auf *Natriumäthylat* Phosphorpentachlorid einwirken lassen, ohne indefs zu bestimmten Resultaten zu gelangen.

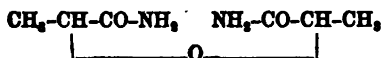
L. Henry (4) veröffentlicht einen Aufsatz über *Aetherderivate der Alkohole* resp. über die *Constitution des Lactids.* Seiner Dampfdichte zufolge besitzt dasselbe nicht die Formel $C_3H_4O_2$, wie bis jetzt allgemein angenommen wurde, sondern $C_6H_8O_4$. Wird es gelinde in einem trockenen Ammoniakstrom erwärmt, so bildet sich ein Lactamid, welches mit dem von Wislicenus (5) aus Milchsäure erhaltenen identisch ist und der Formel $CH_3\text{-}CH\langle^{OH}_{CONH_2}$ entspricht. Von den zwei möglichen Structurformeln des Lactids



(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 548 und 566. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 496. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 215; siehe auch Jahresber. f. 1873, 315. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 753. — (5) Jahresber. f. 1865, 363.



ist daher die zweite als richtig anzunehmen, weil aus dem Körper I. durch Behandlung mit Ammoniak die Verbindungen :





hätten entstehen müssen. Somit wäre das Lactid der wahre *Milchsäurelactyläther*. Es schmilzt bei 121°. — *Milchsäureäther* entsteht nach Henry besser, als wie auf gewöhnliche Weise bereitet (1), durch Destillation von ätherschwefels. Kalium und milchs. Calcium.

A. W. Wright (2) berichtet, im Anschlufs an die Untersuchung von Houzeau (3), über die *Oxydation von Alkohol und Aether durch Ozon.* Wenn 91·5 procentiger Alkohol auf 100° erwärmt wird, während zugleich ein langsamer Strom von Ozon (aus Sauerstoff durch electrische Schläge bereitet) die Flüssigkeit durchzieht, so kann ein Destillat erhalten werden, in welchem ein Titer von caustischem Kali 0·405 Proc. wasserfreie Essigsäure anzeigt. Wird Alkoholdampf zugleich mit Ozon durch eine auf 200 bis 250° erwärmte Röhre geleitet, so findet sich in den verdichteten Dämpfen nur 0·2025 Proc. Essigsäure. Leitet man endlich Ozon in eine grofse, nur wenig Alkohol enthaltende Flasche, welche man häufig schüttelt, so wird innerhalb zwölf Stunden eine Flüssigkeit gewonnen, die 0·79 Proc. Essigsäure enthält. Am kräftigsten geht die oxydirende Wirkung des Ozons vor sich, wenn man ein Gemisch von 5 Th. 98 procentigen Alkohols mit 95 Th. Wasser am Rückflufskühler kocht, während zugleich Ozon einströmt. Auf

(1) Jahresber. f. 1861, 373. — (2) Sill. Am. J. [3] 7, 184. — (3) Jahresber. f. 1873, 319 und 352.

diese Weise wurden 8·3 Proc. wasserfreie Essigsäure gewonnen. — Aehnliche Versuche, wie die vorhergehenden, stellte Wright mit Aether an. Der verwendete Sauerstoff wurde, ehe er in den Ozonisirapparat gelangte, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und sodann in den Aether eingeleitet. Jede Blase bewirkt eine heftige Reaction und es setzt sich allmählich eine Flüssigkeit zu Boden, die hauptsächlich aus Essigsäure und Oxalsäure neben etwas Ameisensäure, mehr Wasserstoffsuperoxyd und wahrscheinlich auch kleinen Mengen von Aldehyd besteht.

Von *ätherischen Auszügen* entfernt G. Vulpius (1) den Aether auf die Weise, daſs Er den kürzeren Schenkel eines Hebers einen Centimeter hoch über die im Kolben befindliche Flüssigkeit befestigt und an dem längeren Schenkel einen Augenblick saugt. Der Aetherdampf flieſst sodann durch den Heber fortwährend nach.

C. E. Groves (2) theilt Beobachtungen mit, nach welchen sich *Aethylchlorid* und *Methylchlorid* leicht und reichlich bildet, wenn man in 2 Th. der entsprechenden Alkohole 1 Th. geschmolzenes Chlorzink auflöst und am Rückfluſskühler zum Kochen erhitzt, unter Einleitung von Salzsäure. Das entweichende Chlorür wird durch Wasser gewaschen. — *Amylchlorid* läſst sich in ähnlicher Weise erhalten.

A. Geuther (3) betrachtet das *Nitroäthan* (4) nach der Formel $CH_3\text{-}CO\text{-}N\langle^{H_2}_{O}$ und die *Aethylnitrolsäure* (5)

$$CH_3\text{-}CO\text{-}N\langle^{H}_{O} \text{ zusammengesetzt.}$$
$$\quad\;\; | $$
$$\quad N{=}O$$

Victor Meyer (6) stellt das *Dibromnitroäthan* (7) auf folgende Weise dar. Man vermischt *Nitroäthan* mit 2 Mol. Brom, schüttet auf das Gemisch etwas Wasser und fügt bis

(1) Arch. Pharm. [3] **4**, 522. — (2) Chem. Soc. J. [2] **12**, 636; Ann. Chem. **174**, 372. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1620. — (4) Jahresber. f. 1872, 287. — (5) Jahresber. f. 1873, 304 und dieser Bericht S. 307. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1818. — (7) Jahresber. f. 1873, 302.

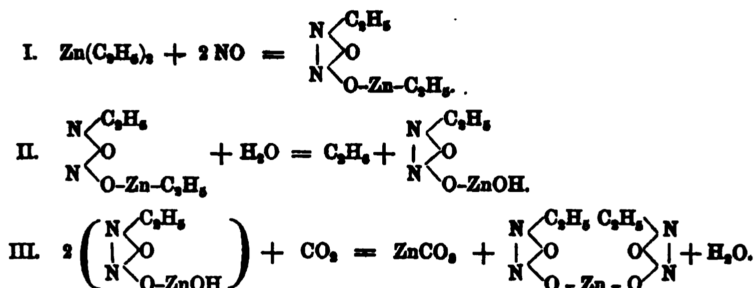
zur Entfärbung unter Umrühren starke Kalilauge hinzu. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird mittelst eines Scheidetrichters gesammelt und zu der alkalischen Lösung, welche Nitroäthan und Monobromnitroäthan enthält, so lange Brom gegeben, bis Gelbfärbung eintritt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet. Dasselbe wird dem ersteren beigegeben, danach zuerst mit Kalilauge, hinterher mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Silvester Zuckschwerdt (1) unterwarf die von Frankland (2) entdeckte *Dinitroäthylsäure* (durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entstanden), welcher dieser die Formel $N\begin{cases} C_2H_5 \\ NO \\ OH \end{cases}$ gegeben hatte, einer vergleichenden Untersuchung. Zu dem Zwecke diente das neutrale Zinksalz, welches im Wesentlichen nach der Frankland'schen Methode, doch ohne Druckapparat, auf die Weise bereitet war, daſs man mit Aether vermischtes Zinkäthyl in ein mit wasserfreiem Stickoxyd gefülltes Kölbchen einführte, das durch verschiedene Trockenapparate mit einem dasselbe Gas enthaltenden Gasometer in Verbindung stand. Der nach der Einwirkung aus einer weiſsen Krystallmasse bestehende Kolbeninhalt wurde allmählich durch Wasser zersetzt und nach beendigter Entbindung von Aethan die Lösung mit Kohlensäure völlig ausgefällt. Nach kurzem Sieden filtrirt man, verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup und trocknet über Schwefelsäure. Die so entstandenen Krystalle haben die Zusammensetzung

$$\begin{array}{ccccc} N{-}C_2H_5 & & & & C_2H_5{-}N \\ | \quad \diagdown O & & & & O\diagup \quad | \\ N{-}O & - & Zn & - & O{-}N \end{array} + H_2O$$

und bilden groſse farblose, schön ausgebildete dicke prismatische Formen, dem rhombischen System angehörend. Der Proceſs verläuft nach folgenden Gleichungen :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 291; Ann. Chem. 174, 302. — (2) Jahresber. f. 1856, 554.



Das erhaltene Zinksalz wurde der Reduction mittelst Wasserstoff unterworfen, entweder durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser, oder mit einem Gemenge von Eisenpulver, Zinkpulver und wässerigem verdünntem Kali in einem geeigneten Apparat. Die sich entbindenden Gase und Dämpfe wurden durch Salzsäure absorbirt, von dem Ueberschusse an letzterer auf dem Wasserbade befreit und die trockenen Salze mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und wenig Aether ausgezogen. Der Rückstand bestand aus Salmiak und die Lösung enthielt Aethylamin. Es kann daher die beschriebene Einwirkung nach folgender Gleichung interpretirt werden :



$$Zn(C_2H_5N_2O_2)_2 + 16\,H = Zn(OH)_2 + 2\,NH_3 + 2\,(C_2H_5NH_2) + 2\,H_2O$$

und die Producte derselben beweisen, dafs in der Dinitroäthylsäure der Alkoholrest mit dem Stickstoff in directer Bindung steht, sowie die Annehmbarkeit der oben dafür aufgestellten Formel.

F. Flawitzky (1) stellt den *Isopropylalkohol* aus seinem Jodid mittelst Wasser und Bleioxyd dar.

A. Cahours (2) erhielt *Propyloxalat* durch Destillation von wasserfreiem Propylalkohol mit trockener Oxalsäure, letztere entweder für sich oder zu $^1/_3$ mit Schwefelsäure gemischt. Mittelst Wasser wird das Destillat in zwei Schichten gesondert, von welchen die obere gewaschen, getrocknet und rectificirt den

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 1873, **77**, 749.

neuen Körper giebt vom Siedepunkte zwischen 209 und 211°, dem specifischen Gewicht 1,018 bei 22° und einem aromatischen Geruch. Seine Formel ist $\begin{matrix} CO . OC_3H_7 \\ | \\ CO . OC_3H_7 \end{matrix}$. Mit Ammoniak bildet er leicht ein krystallinisches *Propyloxamid* $\left(\begin{matrix} CO . O . C_3H_7 \\ | \\ CO . NH_2 \end{matrix}\right)$, welches letztere mit Wasser sich unter Rückbildung von Propylalkohol und Oxalsäure zersetzt. — Aus dem Propyloxalat entsteht das *Propylcarbonat* $\left(CO\begin{matrix} \diagup OC_3H_7 \\ \diagdown OC_3H_7 \end{matrix}\right)$ durch Einwirkung von Natrium. Das Propylcarbonat siedet zwischen 156 und 160°, besitzt das specifische Gewicht 0·968 bei 22° und einen angenehmen Geruch. — Das *Propylsalicylat* entsteht aus Propylalkohol, Salicylsäure und concentrirter Schwefelsäure in den Verhältnissen 2 : 2 : 1. Gewaschen, getrocknet und rectificirt stellt die neue Verbindung eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch und dem specifischen Gew. 1·021 bei 21°. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 238 und 240°; sie ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniſs löslich und besitzt die Formel $C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO . OC_3H_7 \end{matrix}$. Das Propylsalicylat liefert gut krystallisirende Chlor- und Bromsubstitutionsproducte. Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein Nitrosubstitutionsproduct, kochende Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Pikrinsäure, mit Ammoniak behandelt giebt es Salicylamid. — Mit Baryt destillirt wird das Propylsalicylat unter Bildung von kohlens. Baryum in *Propylphenat* verwandelt. Letzteres entsteht leichter aus Jodpropyl und einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium beim Erhitzen in einer Röhre auf 100 bis 110°. Es siedet zwischen 190 und 191° und ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gew. 0·968 bei 20° und angenehmem Geruch. Mit Brom entsteht daraus ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct. Von concentrirter Salpetersäure wird es heftig angegriffen. — Durch Einleiten von salpetriger Säure in Propylalkohol entsteht *Propylnitrit* ($C_3H_7 . O . NO$).

Dasselbe siedet zwischen 43 und 46°, hat das specifische Gew. 0·935 bei 21° und riecht angenehm. — Das Isomere des Propylnitrits, das *Nitropropan* (1) (C_3H_7, NO_2), bildet sich durch Einwirkung von salpetrigs. Silber auf Jodpropyl bei der Temperatur des kochenden Wasserbades im verschlossenen Rohr. Dasselbe siedet zwischen 125 und 128° und brennt mit gelblicher Flamme. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Propylamin über, alkoholisches Natron verwandelt es in *Nitropropannatrium* (C_3H_6Na, NO_2), welches in Blättern krystallisirt, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

E. Reboul (2) hat im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen (3) die der Theorie nach möglichen *Chlorbrompropylene* (C_3H_6ClBr) vervollständigt, von denen das eine der Formel CH_2Br-$CHCl$-CH_3 unlängst von Friedel und Silva (4) erhalten wurde. Das zweite von der Formel CH_2Br-CH_2-CH_2Cl, das *Normalchlorbrompropylen*, entsteht aus Allylchlorür (CH_2=CH-CH_2Cl) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Dasselbe ist ein schweres Oel von angenehmem Geruch, dem Siedepunkte 140 bis 141° unter einem Druck von 746 mm, der Dichtigkeit 1·63 bei 8°, und ist in Wasser nicht löslich. Alkoholisches Kali zersetzt es unter Bildung von Aethylallyläther. Dasselbe Chlorbrompropylen bildet sich auch bei der Einwirkung von Normalpropylenbromür auf Quecksilberchlorid, wenn man dafür sorgt, dafs die Reaction nicht bis zu Ende geführt wird. — Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allylchlorür bildet sich die Verbindung CH_3-$CHBr$-CH_2Cl, welche durch alkoholisches Kali in Brompropylen übergeführt wird und in nicht völlig reinem Zustande vom Siedepunkte 115 bis 125° sich darstellte. — Das *Chlorbrompropylen* der Formel CH_3-$CClBr$-CH_3 ist leicht durch Einwirkung in der Kälte von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Chlorpropylen der Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 1873, 76, 138. — (2) Compt. rend. 76, 1778. — (3) Jahresber. f. 1873, 321 und f. 1872, 318. — (4) Jahresber. f. 1872, 321.

CH_2=CCl-CH_3 (1) zu erhalten. Es bildet eine Flüssigkeit von der Dichtigkeit 1·474 bei 21°, und dem Siedepunkte 93 bis 95·5° unter einem Druck von 745 mm. Alkoholisches Kali zerlegt es in die Verbindung CH_2=CCl-CH_3. — Den Körper von der Constitution CH_3-CH_2-CHClBr erhält man durch die Reaction von gewöhnlichem Brompropylen (C_3H_5Br) gegen Chlorwasserstoff. Es siedet bei 110°, hat ein specifisches Gewicht von 1·6 bei 20°, verwandelt sich durch alkoholisches Kali in ein Chlorpropylen und bildet sich ebenfalls aus Bromwasserstoff und dem Chlorpropylen, welches aus dem Chlorbrompropylen von Friedel und Silva (s. o.) mittelst alkoholischem Kali gewonnen wird. Dieses Chlorpropylen ist ein Gemisch von der Verbindung CH_2=CCl-CH_3 zum gröfsten Theil und einer kleinen Menge einer anderen unbekannten Verbindung derselben Zusammensetzung. Aus demselben entsteht, wenn es in der Kälte mit Bromwasserstoff behandelt wird, die Verbindung CH_3-CClBr-CH_3, erhitzt man aber danach dieses Product mit einer neuen Quantität Bromwasserstoff auf 100° in einem verschlossenen Gefäfse, so erhält man den Körper CH_3-CH_2-CHClBr. — Mit Natrium erhitzt liefern die Verbindungen CH_3-CBr_2-CH_3, CH_2Br-CH_2-CH_2Br und CH_2Br-CHBr-CH_3 das gleiche gewöhnliche Propylen.

L. Henry (2) theilt Versuche mit, welche Er zur Aufklärung des von Markownikoff (3) beschriebenen *Propylenchlorhydrins* unternommen hat, dem der Letztere die Formel CH_2Cl-CHOH-CH_3 beigelegt hatte. Zu dem Ende wurden 22 g Propylenchlorhydrin eingetragen bei kleinen Portionen in 100 g ziemlich concentrirter Salpetersäure, wodurch das erstere in einen Körper $C_3H_6(NO_3)Cl$ verwandelt wird, der sich in der Säure löst. Das Gemisch läfst man eine Nacht hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf es einen Tag lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Nachdem der Kolbeninhalt orangefarben geworden ist, welches das Ende der Oxy-

(1) Jahresber. f. 1859, 388. — (2) Compt. rend. 79, 1258 und 1208. — (3) Jahresber. f. 1870, 449.

dation anzeigt, wird derselbe stark mit Wasser verdünnt und darauf mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterblieb eine Flüssigkeit, aus welcher durch mehrfache Rectification *Monochlorpropionsäure* gewonnen werden konnte. Letztere war identisch mit der von Buchanan (1) aus Milchsäure und Phosphorpentachlorid erhaltenen Substanz. Obgleich nur Markownikoff aus dem Propylenchlorhydrin mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine Substanz erhalten hatte, welche Er als Monochloraceton beschrieb und auf Grund dessen Er die obenstehende Formel für das fragliche Chlorhydrin aufstellte, so glaubt doch L. Henry, auf Seine Versuche gestützt, dafs dieser Chemiker nicht Monochloraceton, sondern den Aldehyd der Monochlorpropionsäure in Händen gehabt habe. Demzufolge sei das Propylenchlorhydrin ein primärer Alkohol von folgender Constitution : $CH_2OH\text{-}CHCl\text{-}CH_3$.

E. Reboul (2) erhielt *Normalpropylglycol* ($CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$), als er auf normales Propylenbromür ($CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$) essigs. Kalium entweder am Rückflufskühler oder im zugeschmolzenen Rohr bei der Temperatur des kochenden Wassers einwirken liefs und das gebildete *Propylendiacetat* $\left(CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O\\ \diagdown CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_3O\end{matrix}\right)$ mit Baryumhydroxyd verseifte. Der neue Körper siedet bei 216° (corr.) und stellt eine farblose sehr dicke Flüssigkeit vor von süfsem Geschmack und dem spec. Gew. 1·053 bei 19°, welche mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist. Das Propylendiacetat bildet sich aufser auf beschriebene Weise auch vortheilhafter aus Propylenbromür und essigs. Silber bei Gegenwart von Essigsäure und bei der Temperatur von 100°. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1·070 bei 19° und dem corrigirten Siedepunkte zwischen 209 und 210° und löst sich in 8 bis 10 Volumen Wasser. —

(1) Jahresber. f. 1868, 517. — (2) Compt. rend. 79, 169.

Das *Propylendibenzoat* $\left(CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2\text{-}O\text{-}C_7H_5O \\ \diagdown CH_2\text{-}O\text{-}C_7H_5O \end{matrix}\right)$ wird wie das entsprechende Acetat mittelst benzoës. Silber gewonnen unter Hinzufügung von wasserfreiem Aether. Im Vacuum über Schwefelsäure gestellt krystallisirt das vom Bromsilber und Aether befreite Reactionsproduct. Aus Aether umkrystallisirt stellt das Propylendibenzoat schöne blätterige Krystalle dar, welche bei 53° schmelzen. — In ähnlicher Weise, wie den letzteren Körper, erhält man das *Propylendivalerat* neben *Propylenmonovalerat*, welche in Wasser unlösliche Oele darstellen, einen unangenehmen Geruch besitzen und von denen das erstere bei 260°, das letztere bei 280° siedet. — Wird das Propylglycol mit trockener Salzsäure gesättigt, darauf bei 100° in einem verschlossenen Gefäſse fünf bis sechs Stunden lang erhitzt, wieder mit Salzsäure gesättigt und abermals erhitzt, so bilden sich zwei Schichten. Die untere liefert nach der Rectification ein Propylenchlorür ($C_3H_6Cl_2$), welches mit dem normalen früher von Reboul (1) erhaltenen identisch ist. Die andere Schicht giebt bei der fractionirten Destillation eine ölige Flüssigkeit, die bei 160° (corr.) siedet und das *Propylenchlorhydrin* ($CH_2OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$) darstellt. Dasselbe besitzt das spec. Gew. 1·132 bei 17° und löst sich in 2 Th. Wasser. — Ein Versuch, normales *Propylenoxyd* darzustellen, gelang nur schlecht. Im Falle nämlich das Propylenchlorhydrin mit Kaliumhydroxyd erhitzt wird, so bildet sich Propylenoxyd $\left(CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix} O\right)$, welches sich aber bei Gegenwart von etwas Wasser im nächsten Augenblicke polymerisirt. Man verwendet deshalb zweckmäſsig festes Kaliumhydroxyd und destillirt nach der Reaction in eine gut gekühlte Vorlage. Das Destillat wird über kohlens. Kalium getrocknet und stellt rectificirt eine bei 50° siedende, sehr bewegliche farblose Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1878, 321.

keit von penetrantem Geruch dar, welche in Wasser zu allen Verhältnissen löslich ist.

Nach R. Godeffroy (1) ist das ziemlich concentrirte *Glycerin* mit blauer Flamme brennbar, wenn es auf 150° erhitzt wird. Diese Eigenschaft erlaubt, das Glycerin mittelst Docht zu verbrennen, wobei sich nicht der geringste Geruch kundgiebt und kein Rückstand hinterbleibt.

A. Oppenheim und M. Salzmann (2) geben den *corrigirten Siedepunkt des Glycerins* bei 756·55 mm Druck zu 290·08° an.

Victor v. Lang (3) hat *Krystalle von Glycerin* gemessen, welche ihm aus der Fabrik von K. Sarg übergeben worden waren. Dieselben sind sehr zerfliefslich, dem rhombischen System zugehörig und hemiëdrisch. Das Verhältnifs der Achsen a : b : c ist gleich 1 : 0·70 : 0·66. Die Bestimmung der Winkel erfolgte durch das Anlegegoniometer.

Fr. Nitsche (4) bringt eine Abhandlung über *Glycerin.*

Nach P. Carles (5) verbindet sich das Glycerin in ähnlicher Weise wie der Zucker mit Kalk, wenn es mit dem letzteren geschüttelt wird. Die entstehende Verbindung von *Glycerinkalk* löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Glycerin und giebt vielleicht ein gutes Substitut für Zuckerkalk, sowie in pharmaceutischer Hinsicht für Kalkliniment.

Victor v. Zotta (6) hat Seine Untersuchungen über die von Ihm und Linnemann (7) als *Glycerinäther* $C_3H_5{\overset{\diagup O \diagdown}{\underset{\diagdown O \diagup}{-O-}}}C_3H_5$ bezeichnete Substanz fortgesetzt. Dieselbe entsteht neben Phenol bei der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin. Man destillirt aus einer geräumigen Retorte 300 Th. Glycerin, das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1566; Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 641. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1622. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 814; Pogg. Ann. **152**, 637. — (4) Monit. scientif. [3] **4**, 222. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 550. — (6) Ann. Chem. **174**, 87. — (7) Jahresber. f. 1871, 400.

vorher auf 190° Grad erhitzt worden war, mit 45 Th. Chlorcalcium, bis der Retorteninhalt dickflüssig wird und überzusteigen beginnt. Das Destillat wird zur Entfernung der flüchtigen Antheile vorsichtig über freiem Feuer erwärmt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und der Auszug verdunstet. Durch fractionirte Destillation gewinnt man eine zwischen 160 und 210° siedende Flüssigkeit, welche mit einer concentrirten Aetzkalilösung zur Entfernung des Phenols ausgeschüttelt ein obenauf schwimmendes Oel hinterläfst, das über Pottasche getrocknet werden kann. Die Aetzkalilösung giebt an Aether noch von demselben Oel ab, welches nach dem Abdunsten des Aethers mit dem ersteren vereinigt und rectificirt wird, wodurch man den unreinen, zwischen 168 und 175° siedenden Glycerinäther erhält. Derselbe läfst sich durch die gleichen Manipulationen auch aus den zwischen 150° und 280° siedenden Fractionen des Rohproductes erhalten und ist nach einigen Rectificationen rein. Er bildet dann eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlose Flüssigkeit von öliger Consistenz, die mit Aether, Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist, den Siedepunkt 171 bis 173° und das spec. Gew. 1·16 besitzt. Der Glycerinäther verwandelt sich leicht mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt in Glycerin, und steigert man die Temperatur auf 140°, so entsteht aufserdem eine braungefärbte Substanz. Mit Brom behandelt liefert er *Dibromhydrin* ($C_3H_5Br_2OH$), durch Natriumamalgam wird er nicht angegriffen. Erhitzt man den Aether mit zweifach-chroms. Kalium und Schwefelsäure, so läfst sich im Destillat Ameisensäure und Acetaldehyd, ersteres durch das Bleisalz, letzteres durch die reducirende Eigenschaft sowie die Umwandlung in Essigsäure mittelst Silberoxyd nachweisen.

L. Henry (1) erhielt *Glycerinmonochlorhydrin* ($C_3H_5(OH)_2Cl$) vom Siedepunkte 230 bis 235° und dem spec. Gew. 1·4 bei 13°, als Er Allylalkohol mit unterchloriger Säure zusammenbrachte. —

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 409.

Monochlorhydrinäthyläther ($C_3H_5(OC_2H_5)OHCl$) entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylallyläther. Der reine Körper siedet bei 183° und ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch und scharfem Geschmack. Bei 11° besitzt er die Dichtigkeit 1·117; er löst sich etwas in Wasser. Der Körper verhält sich gegen Phosphorpenta-chlorid und -bromid, sowie Chloracetyl und Salpetersäure wie ein Alkohol, indem er damit die Verbindungen: $C_3H_5(OC_2H_5)Cl_2$, $C_3H_5(OC_2H_5)BrCl$, $C_3H_5(OC_2H_5)(OC_2H_3O)Cl$ und $C_3H_5(OC_2H_5)(ONO_2)Cl$ bildet. Alkalien verwandeln ihn in *Aethylglycid* ($C_3H_5(OC_2H_5)O$), welches dem Epichlorhydrin (C_3H_5ClO) entspricht und dessen äufsere Eigenschaften besitzt. — *Glycerinmonochloracetin* ($C_3H_5(O . C_2H_3O)(OH)Cl$) bildet sich aus essigs. Allyl mit unterchloriger Säure. Es ist eine farblose dicke Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und bitterem Geschmack. Seine Dichtigkeit beträgt 1·27 bei 9°. Er siedet bei 230°. — *Glycerinchlorbromhydrin* ($C_3H_5Br(OH)Cl$) wird aus Allylbromür und unterchloriger Säure erhalten. Es ist eine farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·764 bei 9° und siedet bei 197° ohne Zersetzung. — Durch Vereinigung von Allylchlorür mit unterchloriger Säure entsteht ein *Glycerindichlorhydrin*, welches den Siedepunkt 179 bis 180° und das spec. Gew. 1·369 bei 9° besitzt (1). Es löst sich einigermafsen in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von dem direct dargestellten Dichlorhydrin unterscheidet es sich dadurch, dafs es beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade (1 Th. Hydrin, 3 Th. Salpetersäure) in *Dichlorpropionsäure* ($CH_2Cl-CHCl-COOH$) übergeführt wird, während das gewöhnliche Dichlorhydrin durch dasselbe Mittel in Dichloraceton übergeht (2). Die Dichlorpropionsäure wird aus dem Rohproduct mit Aether ausgezogen. Sie bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 50° und Siedepunkte 210° unter 762 mm Druck, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. —

(1) v. Geyerfelt, Jahresber. f. 1870, 327. — (2) Jahresber. f. 1873, 324.

Als Zwischenproduct der Bildung von Dichlorpropionsäure aus dem Dichlorhydrin von Henry entsteht in der Kälte der *Salpetersäure-Dichlorhydrinäther* von der Formel $C_3H_5Cl_2(O.NO_2)$. Derselbe siedet bei 180° und ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch und süfsem Geschmack mit der Dichtigkeit 1·3 bei 7°. Die Constitution des Glycerindichlorhydrins von Henry wird nach Obigem daher durch die Formel CH_2Cl-$CHCl$-CH_2OH dargestellt und ist identisch mit dem Allylalkoholchlorür von Tollens (1).

E. Linnemann (2) kommt in Seinen Untersuchungen über das Verhalten des *Allylalkohols gegen nascirenden Wasserstoff* zu dem den Versuchen von Tollens (3) entgegenstehenden Resultat, dafs dieser Alkohol dadurch in normalen *Propylalkohol* verwandelt werde. Der zu der Reaction verwendete Allylalkohol war durch das Bromid gereinigt, welches durch Hinzufügung von Brom zu einer wässerigen Lösung des Allylalkohols bereitet, mit Wasser zur Entfernung eines (vielleicht mit dem fraglichen Körper isomeren) löslichen *Allylbromids* gewaschen und mittelst Zink zersetzt worden war. Der wiedergebildete Alkohol wird über Zink abdestillirt, durch kohlens. Kalium getrocknet und rectificirt. Ein Oxydationsversuch mit Hülfe einer Chromsäuremischung (10 Alkohol, 60 saures chroms. Kalium, 700 Wasser und 86 concentrirte Schwefelsäure) ergab noch einen Gehalt von 1·6 Proc. Propylalkohol, welcher als Propionsäure nachgewiesen wurde; aber nachdem dieser gereinigte Allylalkohol in 4 Th. Wasser gelöst 5 Stunden bei der Temperatur des kochenden Wassers mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt worden war, enthielt derselbe 11 Proc. normalen Propylalkohol, welcher durch ein Chromsäuregemisch (7·5 Alkohol, 40 saures chroms. Kalium, 60 concentrirte Schwefelsäure, 700 Wasser) zu Propionsäure oxydirt wurde. Von der Ameisensäure trennt man das Rohproduct durch Behandeln mit Silberoxyd, verwandelt in

(1) Jahresber. f. 1870, 459. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 856; J. pr. Chem. [2] 10, 160. — (3) Jahresber. f. 1873, 327.

propions.Natrium und bestimmt endlich die Propionäure durch Glühen ihres Silbersalzes. Ein ähnliches Resultat erhielt Linnemann, als er eine Woulff'sche Flasche mit granulirtem Zink anfüllte, den gereinigten Allylalkohol hinzugoſs und nun durch allmähliches Eintragen von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bei *gewöhnlicher* Temperatur (12 bis 15°) 25 Stunden hindurch einen schwachen, aber constanten Wasserstoffstrom erzielte. Auf diese Weise hatten sich 34 Proc. Allylalkohol in normalen Propylalkohol umgesetzt. Viel schwieriger ist es, durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung (Natriumamalgam und Wasser) diese Umsetzung des Allylalkohols zu erzielen, doch scheint es, daſs dieselbe wirklich auf diese Weise stattfinden könne.

B. Aronheim (1) macht Mittheilung über das Vorkommen von *Allylalkohol* (2) unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes und zwar in denjenigen, welche, nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, ein spec. Gew. von 76 bis 78° Tralles zeigen. Dieselben werden wiederholt über Aetzkalk rectificirt und liefern sodann einen Allylalkohol, welchem nur noch wenig sehr schwer zu entfernendes Wasser anhängt. — Fast zu gleicher Zeit haben auch M. Grodzki und G. Krämer (3) das constante Vorkommen von Allylalkohol im rohen Holzgeist dargethan, welcher aus den zwischen 80 und 100° siedenden Antheilen des letzteren mittelst Jod und Phosphor abgeschieden wird. Die Menge des Allylalkohols beträgt etwa 0·2 Proc. Dieselben Forscher prüften auch die von Krell (4) beschriebene Methode zur Bestimmung der einzelnen Componenten im Holzgeist, wobei sich ihre Zuverlässigkeit herausstellte. Letztere wird noch dadurch erhöht, daſs man zur Darstellung des reinen Methyalkohols aus dem Rohproduct durch das Jodid nicht Jodphosphor allein, sondern noch eine Beigabe von Jod in Jodwasserstoff (1 Th. Jod und 1 Th. Jodwasserstoff von 1·7 spec. Gew.) verwendet. Dabei ist zu beachten, daſs ein acetonhaltiger Al-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1381. — (2) Tollens, Jahresber. f. 1870, 453. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1492. — (4) Jahresber. f. 1873, 951.

kohol höhere Zahlen giebt, als dem wahren Gehalt an reinem Methylalkohol entspricht und zwar um so höher, je reicher der Holzgeist an diesen Körpern ist. Das Jodmethyl hält etwas Aceton nach dem Schütteln mit Wasser zurück.

L. Henry (1) studirte das Verhalten der *Allylverbindungen gegen unterbromige Säure*. Wird Chlorallyl mit der letzteren zusammengebracht, so entsteht ein *Chlorbromhydrin* (CH_2Cl-$CHBr$-CH_2OH), welches mit dem oben (S. 340) beschriebenen Körper aus Bromallyl und unterchloriger Säure äufserlich identisch ist. Es siedet bei 197° (nicht corr.) und hat bei 11° das spec. Gew. 1·759. Mit Salpetersäure behandelt wird dasselbe zuerst in ein *Salpetersäure-Chlorbromhydrin* [C_3H_5 . ClBr(O . NO_2)] und darauf in eine *Chlorbrompropionsäure* (CH_2Cl-$CHBr$-$COOH$) übergeführt, welche letztere bei 37° schmilzt und bei 215° siedet. Das in Rede stehende Chlorbromhydrin ist isomer mit dem von Reboul (2) aus Epichlorhydrin und Bromwasserstoff dargestellten Körper, welcher als ein secundärer Alkohol der Constitution CH_2Cl-$CHOH$-CH_2Br betrachtet werden mufs.

E. Brackebusch (3) will *Nitropropylen* (C_3H_5, NO_2) aus Bromallyl und salpetrigs. Silber erhalten haben neben *Allylnitrit*, das erstere von dem Siedepunkte 96°, das letztere 85°. Aus jenem wurde das Natrium- und das Kaliumderivat dargestellt, sowie *Allylamin* mittelst Eisen und Essigsäure. — Diesen Mittheilungen entgegen berichtet Rob. Schiff (4), dafs es Ihm nach der Methode Brackebusch nicht gelungen sei, Nitropropylen darzustellen, sondern dafs die äufserst stürmische Reaction zwischen Silbernitrit und Bromallyl meistens gasförmige Producte liefere, während im Kolbenrückstande nur eine geringe Menge stickstoffhaltiger Körper nachzuweisen sei.

L. Henry (5) hat, ausgehend von der Betrachtung, dafs das Radical *Propargyl* (C_3H_3) fünfwerthig sei und in seinen nichtgesättigten Verbindungen mit einem oder drei einwerthigen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 757. — (2) Jahresber. f. 1860, 458. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 225. — (4) Ebendaselbst 1141. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 761.

Elementen verbunden vorkommen könne, die Bromüre C_3H_3Br, $C_3H_3Br_3$, $C_3H_3Br_5$ dargestellt. Das erstere von diesen, das *Propargylmonobromür* (CH_2Br-$C{\equiv}CH$) entsteht durch Einwirkung von Phosphortribromid (PBr_3) auf Propargylalkohol. Es ist eine farblose, zwischen 88 und 90° siedende Flüssigkeit, welche bei 11° die Dichtigkeit 1·59 besitzt. — *Propargyltribromür* (CH_2Br-$CBr{=}CHBr$) wird durch Addition von Brom zu dem vorhergehenden Körper gewonnen. Es ist ein farbloses, nicht lösliches Liquidum mit dem spec. Gew. 2·53 bei 10°. — *Propargylpentabromür* (CH_2Br-CBr_2-$CHBr_2$) wird wie der vorhergehende Körper aus diesem gewonnen. Es ist eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit und besitzt das spec. Gew. 3·01 bei 10°. Das Tribromür ist verschieden von dem Liebermann'schen Körper derselben empirischen Zusammensetzung, welchem letzteren aber seiner Darstellung gemäfs (aus Allylensilber und Brom) die folgende Constitution zukommen mufs : CH_3-$CBr{=}CBr_2$.

N. Grabowsky und Alexander Saytzeff (1) berichten über *Schwefelderivate der primären Butylalkohole. Normales Butylmercaptan* (CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH) wurde durch Wechselzersetzung von normalem Butyljodür und einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in der Wärme am Rückflufskühler erhalten. Zu dem Destillat fügt man Wasser, sammelt das obenauf schwimmende Oel und rectificirt bis zum Siedepunkte 97 bis 98°. Das so dargestellte Butylmercaptan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und dem angegebenen Siedepunkt. Es ist unlöslich in Wasser, auf welchem es schwimmt, mit Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse mischbar. Natrium wird davon unter Wasserstoffentwicklung gelöst, Salpetersäure oxydirt es in heftiger Reaction zu einer Sulfosäure von der Formel $C_4H_9SO_2OH$, dessen Baryumsalz in ziemlich grofsen blattartigen Krystallen anschiefst und die Zusammensetzung $\begin{matrix}C_4H_9SO_2O\\C_4H_9SO_2O\end{matrix}\!\!>\!Ba + H_2O$ besitzt. Die

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 251.

Krystalle verlieren das Molekül Wasser schon zum Theil im Exsiccator. — *Normales Butylsulfid* [$(C_4H_9)_2S$] wird in gleicher Weise wie das beschriebene Mercaptan aus Einfach-Schwefelkalium und normalem Butyljodür erhalten. Dasselbe siedet bei 182°, ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und besitzt das spec. Gew. 0·8523 bei 0°. — Der als *Gährungsbutylsulfid* [$(C_4H_9)_2S$] früher von Saytzeff (1) beschriebene nicht ganz reine Körper wurde von Grabowsky und Saytzeff in völliger Reinheit aus Gährungsbutyljodür und Einfach-Schwefelkalium nach der oben beschriebenen Methode dargestellt. Derselbe siedet bei 172 bis 173°. Von conc. Salpetersäure wird er energisch angegriffen. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade, Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Aether wird das ätherische Gemisch mit einer verdünnten Lösung von kohlens. Natrium geschüttelt, von der letzteren befreit und verdunstet. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung und die erhaltenen Krystalle reinigt man durch Hinstellen über Schwefelsäure, Umschmelzen der trockenen Masse, Abtropfenlassen, Schütteln der wiedergewonnenen Krystalle mit Wasser, Abheben des so gebildeten Oels, abermaliges Abkühlen, Austrocknen, Umschmelzen und Abtropfenlassen. Das auf diese Weise gereinigte Product besteht aus *Butylsulfoxyd* $(C_4H_9)_2SO$ und krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, welche bei 41° schmelzen nnd bei 30° erstarren. In Wasser ist es fast nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

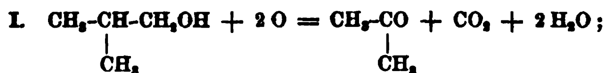
G. Krämer (2) hat, um den Aussprüchen Barbaglia's (3) zu entgegnen, die *Oxydation des Isobutylalkohols* in gröfserem Mafsstabe vorgenommen. Die käufliche Waare der Kahlbaum'schen Fabrik siedete innerhalb 106 bis 109° und gab 90 Proc. eines bei 90·5° siedenden Isobutylbromids. Nach der Oxydation von 19·3 Kilo Alkohol durch eine Chromsäuremischung bestand das Destillat zum gröfsten Theil aus Isobutter-

(1) Jahresber. f. 1866, 528. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 252. — (3) Jahresber. f. 1873, 470.

säure, die mittelst des Kalksalzes abgeschieden, Essigsäure, die aus der von der Zersetzung des letzteren durch Salzsäure herrührenden Chlorcalciumlösung durch Alkohol in Essigäther übergeführt wurde, unverändertem Isobutylalkohol und einer gewissen Menge aldehydartiger, bis 70° siedender Körper, welche den Vorlauf der Destillation ausmachten. Aufserdem wurde bei dem Procefs Kohlensäure entbunden. Um zu prüfen, ob der Vorlauf, welcher nach mehrmaligem Rectificiren von der Kahlbaum'schen Fabrik bisher als Isobutylaldehyd in den Handel gebracht worden war, den Beobachtungen Barbaglia's gemäfs Aceton enthalte, wurde derselbe mit Chlor behandelt, wodurch eine bedeutende Gewichtszunahme eintrat, das Rohproduct darauf mit kohlens. Calcium neutralisirt und destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einer wässerigen und einer öligen, während im Kolben eine dickliche Flüssigkeit zurückblieb. Letztere trennte sich leicht von dem gleichzeitig vorhandenen Chlorcalcium, zersetzte sich aber bei der Destillation vollständig. Das erwähnte Oel siedete von 90 bis 180° und die wässerige Flüssigkeit lieferte nach dem vorsichtigen Verdampfen schöne vierseitige tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 44° und der Zusammensetzung $C_3H_7Cl_3O_3$. Als dieselben im geschmolzenen Zustande mit trockener Salzsäure behandelt wurden, spalteten sie Wasser ab und verwandelten sich in ein Oel, das den Siedepunkt 170 bis 172° besafs und sich bei der Analyse als *Trichloraceton* ($C_3H_3Cl_3O$) erwies. Dasselbe bildet mit Wasser leicht das so eben erwähnte Hydrat von krystallinischer Beschaffenheit und kann selbst gleichfalls krystallinisch (in grofsen vierseitigen Tafeln) erhalten werden. In Wasser ist es löslich, sowie auch ohne Zersetzung in rauchender Salpetersäure. Durch Baryumhydroxyd wird aus ihm Chloroform gebildet. — Nach Krämer (1) liefert also *reiner* Isobutylalkohol bei der Oxydation einen acetonhaltigen Vorlauf, welcher letzterer übrigens wohl auch unzweifelhaft Isobutylaldehyd enthält. Die Entstehung des Acetons und

(1) Jahresber. f. 1878, 471.

der Essigsäure aus dem Isobutylalkohol interpretirt Krämer durch folgende Gleichungen:



$$\text{I. } CH_3\text{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\text{-}CH_2OH + 2O = CH_3\text{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CO} + CO_2 + 2H_2O;$$



$$\text{II. } CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2O_2 = CH_3\text{-}COOH + CO_2 + H_2O.$$

Im Anschlusse an die im vorhergehenden Artikel beschriebenen Versuche, deren Resultate Er bestätigt hat, theilt Ernst Schmidt (1) seine Ansichten über die Bildung des *Acetons* bei der Oxydation des Isobutylalkohols mit. Dieselben weichen etwas ab von denjenigen Krämer's (2). Schmidt betrachtet das Aceton entstanden durch die weitere Oxydation der zunächst auftretenden Isobuttersäure, da Popoff (3) die letztere wirklich zu Aceton oxydiren konnte.

Kanonnikow und A. Saytzeff (4) veröffentlichen eine neue *Synthese des secundären Butylalkohols*, welche man durch eine Reaction von Zink auf ein Gemisch von Jodmethyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther erreicht.

S. Reymann (5) beschreibt einige *Derivate des secundären Butylalkohols*. Das Jodid desselben, welches Er zum Ausgangsmaterial wählte, stellte Er aus dem Erythrit (6) durch Einwirkung von Jodwasserstoff (1·99 spec. Gew.) dar (7). *Secundäres Butylmercaptan* entsteht aus dem Jodid durch Digestion mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, welche fast unlöslich in Wasser ist, dagegen sich leicht in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei 84 bis 85°, besitzt das spec. Gew. 0·8299 bei 17° und die Formel C_4H_9SH. Die *Quecksilberverbindung* desselben $\left(\begin{matrix}C_4H_9S\\C_4H_9S\end{matrix}\right\}Hg\Big)$ wird durch Wechselzersetzung alkoholischer Lösungen von Quecksilber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1361 u. 1525. — (2) Vgl. übrigens Krämer, Jahresber. f. 1873, 472. — (3) Jahresber. f. 1871, 572. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1287. — (6) Stenhouse, Jahresber. f. 1867, 735. — (7) de Luynes, Jahresber. f. 1864, 498.

chlorid und dem Mercaptan gewonnen. Es läfst sich aus einer grofsen Menge kochenden Alkohols umkrystallisiren, bildet äufserst kleine, schuppenartig fett anzufühlende Krystalle und schmilzt bei 189°. Die *Silberverbindung* des Mercaptans (C_4H_9, SAg) bildet äufserst kleine zarte Nadeln, welche anfangs weifs sind, jedoch sehr bald sich gelblich färben. *Secundäres Butylsulfid* ($(C_4H_9)_2S$) erhält man aus dem Jodid und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, von lauchartigem unangenehmem Geruch, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, mit dem Siedepunkte 165° und dem spec. Gew. 0·8317 bei 23°. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Sulfid bei der Temperatur von 100° wurde ein Körper erhalten, dessen Jodgehalt annähernd der Formel $(CH_3)_3\langle^{S}_{J}$ entsprach. Das *secundäre Butylamin* ($C_4H_9NH_2$) wurde aus dem entsprechenden Senföl (1) dargestellt durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure. Es besafs denselben Siedepunkt (63°), wie das Amin aus Cochleariaöl, wodurch die Identität des letzteren mit dem Senföl des secundären Butylalkohols auf's Neue bestätigt wird. Das Amin fällt die Metalle der Blei-, Kupfer-, Magnesium-, Silber- und Thonerdesalze aus ihren Lösungen und löst die Niederschläge der beiden letzteren Metalle im Ueberschusse, während die isomere Verbindung des normalen Butylalkohols aufser diesen auch Kupferhydroxyd (2) und diejenige des Gährungsbutylalkohols ebenso Zinkhydroxyd (3) in Lösung zu bringen vermag. Durch Oxalsäureäther erhält man aus dem secundären Butylamin weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° eine Ausscheidung von Butyloxamid, ein Verhalten, welches von demjenigen des Gährungsbutylamins, das in der Kälte sofort gegen Oxalsäureäther unter Entstehung von Butyloxamid reagirt, scharf unterschiedlich ist. — Das

(1) Hofmann, dieser Bericht: Senföle. — (2) Lieben und Rossi, Jahresber. f. 1871, 698. — (3) Wurtz, Jahresber. f. 1854, 488.

Chlorhydrat des Amins verbindet sich mit Platinchlorid zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in goldgelben Blättchen krystallisirenden Doppelsalze.

Nach A. Cahours (1) entsteht *Kieselsäure-Butyläther* (SiC_4H_9O), wenn man auf 51 Th. Chlorsilicium ($SiCl_4$) 86 Th. wasserfreien Gährungsbutyalkohol einwirken läfst in kleinen Portionen. Man destillirt und rectificirt bis zum Siedepunkte 256 bis 260° und erhält dadurch den neuen Körper als eine farblose, sehr bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren schwacher Geruch dem des Butylalkohols ähnlich ist. Sein spec. Gew. beträgt 0·953 bei 15°. Mit Wasser, auf welchem es schwimmt, zersetzt sich der Aether nur sehr langsam, Kalilauge verändert ihn rasch unter Bildung von kiesels. Kalium und Butylalkohol. — *Oxalsäure-Butyläther* $\left(\begin{array}{l} CO.OC_4H_9 \\ | \\ CO.OC_4H_9 \end{array}\right)$ erhält man durch Destillation von zum Theil entwässerter Oxalsäure und wasserfreiem Butylalkohol. Er ist eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist, sich dagegen mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen läfst. Sie besitzt das spec. Gew. 1·002 bei 14° und einen starken aromatischen Geruch. Kaltes Wasser zersetzt den Aether sehr langsam, kochende Kalilauge spaltet ihn in Oxalsäure und Butylalkohol. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von so viel Kali, dafs nur eines der beiden Butylmoleküle ersetzt werden kann, entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz von der Formel $\begin{array}{l} CO.OC_4H_9 \\ | \\ CO.OK \end{array}$. Mit wässerigem Ammoniak bildet der Aether Oxamid. Wird alkoholisches Ammoniak in kleinen Portionen in denselben eingetragen, so entsteht *Oxaminsäure-Butyläther* $\left(CO\langle{NH_2 \atop O.C_4H_9}\right)$, welches sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in schönen Prismen ausscheidet.

(1) Compt. rend. 1873, 77, 1403; J. pr. Chem. [2] 8, 395.

Eugen Demole (1) hat *Nitrobutan* ($C_4H_9NO_2$) durch Einwirkung von Isobutyljodür auf trockenes salpetrigs. Silber erhalten. Um der Heftigkeit der Reaction vorzubeugen wird das Silbersalz mit Sand vermischt, dieses Gemenge darauf mit einem Rückflufskühler verbunden, das Jodür in Intervallen hinzugefügt und zur Beendigung der Einwirkung auf dem Wasserbade erwärmt. Das aus dem Oelbade gewonnene und mit Chlorcalcium entwässerte Destillat theilt sich bei der Fractionirung in Salpetrigsäure-Butyläther (Siedepunkt unter 100°) und Nitrobutan vom Siedepunkt 137 bis 140°. Dasselbe bildet ein schwach gelblich gefärbtes, eigenthümlich pfeffermünzähnlich riechendes Oel, welches auf Wasser schwimmt. Von Kalilauge wird es gelöst, dagegen giebt es entgegengesetzt seinen niederen Homologen mit alkoholischem Natron keinen Niederschlag. Durch Einwirkung von Eisen und Essigsäure geht es in *Butylamin* über. Es verhält sich wie ein primärer Nitrokörper (2), d. h. es wird durch salpetrige Säure (Kaliumnitrit und Schwefelsäure) in alkalischer Lösung in eine *Butylnitrolsäure* verwandelt. Dieselbe ist nicht krystallisirbar, sondern verbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als ein Syrup und liefert wie die Aethylnitrolsäure (3) rothe alkalische Lösungen, sowie einen orangefarbenen, sich leicht unter Bildung von Nitrit zersetzenden Silberniederschlag. Mit conc. Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich wie die Aethylnitrolsäure (4) in Essigsäure und Stickoxydul, unter Entbindung des gleichen Gases in Isobuttersäure, welche letztere durch das Silbersalz erkannt wurde. — *Dibromnitrobutan* entsteht neben *Monobromnitrobutan* und Nitrobutan, wenn man Nitrobutankalium mit der einem Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt. Nach der Einwirkung wurden die verunreinigenden Körper (Nitrobutan und das Monobromderivat) bis 170° abdestillirt und die von 170 bis 190° siedenden Fractionen mit conc. Kalilauge geschüttelt, worin das Dibromderivat unlöslich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 709 und 790. — (2) Dieser Bericht S. 311. — (3) Jahresber. f. 1873, 304. — (4) Dieser Bericht S. 307.

ist, durch welches die anderen Producte aber entfernt werden. Der nicht gelöste Theil bildet nach des Rectification reines Dibromnitrobutan, ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel vom Siedepunkte 180 bis 185°, stechendem Geruch und die Augen reizenden Dämpfen.

J. Tscherniak (1) erhielt aus dem entsprechenden Jodbutyl eine kleine Menge *tertiären Nitrobutans* durch Behandeln mit salpetrigs. Silber. Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure entsteht daraus etwas Butylamin, allein es liefert weder ein Bromderivat, noch eine Nitrolsäure (2).

Fr. Kessel (3) erhielt *Aethyl-Methyl-Carbinoläther* $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH\text{-}O\text{-}CH<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right)$, als Er auf Aethylidenoxychlorid (CH_3-CHCl-O-CHCl-CH_3) Zinkäthyl in ätherischer Lösung einwirken liefs und das Rohproduct fractionirte. Die neue Substanz siedet zwischen 120 und 122° und wird durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in secundäres Butyljodür (Siedepunkt 117 bis 118°) verwandelt.

R. Münch (4) hat das *Amylenhydrat* von Wurtz (5) und Kolbe (6) durch Reduction des Methylisopropylketons (7) erhalten. Er fand den Siedepunkt des so entstehenden Alkohols $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ bei 108°, das spec. Gew. 0·827 bei 17°. Durch oxydirende Agentien entsteht daraus zunächst Methylisopropylketon, dann dessen Zersetzungsproducte.

Von J. Le Bel (8) liegt eine Abhandlung vor, in welcher Er die Gewinnung von rechtsdrehendem *Amylalkohol* (9) aus sorgfältig gereinigtem gewöhnlichem Amylchlorür, welches rechtsdrehend ist, mittelst Natrium beschreibt. Der Siedepunkt des Alkohols liegt bei 127°, des Chlorürs bei 98°, des rechtsdrehenden Jodürs (aus dem obigen Alkohol) bei 144 bis 145°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 962. — (2) Siehe diesen Bericht S. 311. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 291. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1370. — (5) Jahresber. f. 1862, 449. — (6) Jahresber. f. 1864, 503. — (7) Dieser Bericht, Ketone. — (8) Bull. soc. chim. [2] 21, 542. — (9) Jahresber. f. 1873, 334.

A. Hilger (1) empfiehlt zur Darstellung des *Amylnitrits*, in Amylalkohol, welcher auf 60 bis 70° erwärmt wird, salpetrige Säure (aus arseniger Säure) einzuleiten. Das Destillat wird mit verdünntem wässerigem Kali geschüttelt, entwässert und rectificirt. Der reine Körper hat eine blafsgelbe Farbe, den Siedepunkt zwischen 94 und 95° und das spec. Gew. 0·902. Bei Luftzutritt zersetzt es sich leicht unter Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Baldriansäure, Amylalkohol und baldrians. Amyläther.

E. Rennard (2) bespricht die verschiedenen Methoden zur Bereitung des *Amylnitrits*, wobei Er zu dem Resultate kommt, dafs die vortheilhafteste Darstellungsmethode diejenige sei, nach welcher man salpetrige Säure aus Amylum in auf dem Wasserbade erwärmten Amylalkohol einleitet (s. d. vorhergehenden Artikel). Gute Ausbeuten werden auch durch Destillation von Amylalkohol (30 Th.), salpetrigs. Kalium (26 Th.) in (15 Th.) Wasser gelöst und Schwefelsäure (30 Th.) erhalten. Amylalkohol und Schwefelsäure werden dabei zuerst zu Amyloxydschwefelsäure gemischt. Eben so gab gute Resultate ein Destillationsgemisch von 60 Th. Amyloxydschwefelsäure, 30 Th. Salpeter, 6 Th. Kupferdrehspähne und 15 Th. Wasser.

R. Pick (3) veröffentlicht eine Mittheilung über die therapeutische Wirkung des *Amylnitrits*. Dasselbe bewirkt eingeathmet Gefäfserweiterung und Erschlaffung der contractilen Muskelsubstanz bis zur Bewegungslosigkeit.

E. Wagner und A. Saytzeff (4) haben das *Diäthylcarbinol*, ein neues Isomeres des Amylalkohols, auf die Weise erhalten, dafs sie Zink und Jodäthyl auf Ameisensäureäther einwirken liefsen. Der neue Körper hat den Siedepunkt zwischen 116 und 117° und liefert bei der Oxydation zuerst Diäthylketon ($(C_2H_5)_2CO$), sodann Propionsäure und Essigsäure, wodurch seine Structurformel = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}>CH\text{-}OH$ bestimmt ist.

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 485; N. Rep. Pharm. 23, 596. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 1. — (3) N. Rep. Pharm. 23, 11. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650.

Otto Hecht und Julius Straufs (1) haben das *Hexylen* aus Mannit, sowie dessen Derivate mit demjenigen aus Petroleum verglichen und dadurch die Identität beider Kohlenwasserstoffe dargethan. — *Hexylenbromür* ($C_6H_{12}Br_2$) wurde aus dem Hexylen des secundären Hexyljodürs (aus Mannit) und Brom inmitten einer Kältemischung (— 17°) dargestellt. Letzteres wird tropfenweise hinzugefügt und nach der Einwirkung das Product mit verdünntem wässerigem Kali, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt, wobei etwas Zersetzung eintritt. Das reine Bromür siedet zwischen 195 und 197° unter einem Drucke von 739·5 mm und ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1·6058 bei 0° und 1·5809 bei 19°. *Monobromhexylen* ($C_6H_{11}Br$) entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit alkoholischem Kali, indem man in das letztere, welches am aufsteigenden Kühler erwärmt wird, tropfenweise das Bromür fliefsen läfst. Das erhaltene Destillat giefst man in Wasser, sammelt das unten sich abscheidende Oel, trocknet und rectificirt, wobei das reine Monobromhexylen vom Siedepunkte 140 bis 141° resultirt. Dasselbe bildet eine etwas gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·2205 bei 0° und 1·2025 bei 15°.

Nach L. Henry (2) vereinigt sich das Diallyl (3) mit 2 Mol. unterchloriger Säure zu der Verbindung $\begin{array}{l}Cl\text{-}C_3H_5\text{-}OH \\ \quad| \\ Cl\text{-}C_3H_5\text{-}OH\end{array}$, dem *Diallyldichlorhydrin*. Die Reaction vollzieht sich mittelst einer nicht zu concentrirten Lösung der Säure unter Abkühlung sehr leicht. Das von der Darstellung der unterchlorigen Säure (aus Chlor und Quecksilberoxyd) herrührende, in dem Rohproduct enthaltene Quecksilber wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, aber vorsichtig, bis der anfangs gelbe Niederschlag von basischem Schwefelquecksilber schwarz geworden ist, um die Bildung geschwefelter Diallylverbindungen zu vermeiden.

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 62. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 21. — (3) Jahresber. f. 1873, 341.

Durch Aether wird das Diallyldichlorhydrin ausgezogen und nach dem Abdestilliren des ersteren im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Diallyldichlorhydrin ist eine farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, sehr dicke und zähe Flüssigkeit, welche einen angenehmen Geruch besitzt und bitter, sowie ätzend schmeckt. Der Körper hat das spec. Gew. 1·4 bei 7° und ist in Wasser wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Es erstarrt nicht bei — 20° und läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliren. Seine oben angegebene Formel ist deshalb sehr wahrscheinlich, weil Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C\langle^{OH}_{OH} \\ | \\ C_nH_{2n+1} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH\langle^{OH}_{OH} \\ | \\ C_nH_{2n+1}, \end{array}$$

d. i. Aceton- und Aldehydglycole, bis jetzt nicht bekannt sind und man daher anzunehmen berechtigt ist, daſs in dem Diallyldichlorhydrin je ein Chloratom und eine Hydroxylgruppe an jede Gruppe C_3H_5 gebunden ist. — Im Anschluſs hieran erwähnt Henry das von Linnemann (1) entdeckte *Acrylpinakon*, dessen Constitution Er durch folgende Formel ausdrücken zu können glaubt : CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2.

L. Henry (2) theilt weitere Versuche über *Dipropargylverbindungen* mit. Das Dipropargyl wird nach den früheren (3) Versuchen direct in das Tetrabromid ($C_6H_6Br_4$) verwandelt. Letzteres läſst sich noch in der Wärme mit Brom vereinigen und aus dem so erhaltenen festen Gemenge kann man durch Umkrystallisiren aus Aether Krystalle von der Formel $C_6H_6Br_8$ erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff schieſsen dieselben in farblosen, häufig 1 cm langen Formen an, welche das Licht sehr stark brechen und triklin sind. Aus Aether, in welchem er wenig löslich ist, krystallisirt der Körper in rhomboëdrischen Formen. In Wasser ist er un-

(1) Jahresber. f. 1865, 816. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 20. — (3) Jahresber. f. 1873, 342.

löslich, in kochendem Alkohol sehr wenig, in warmem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Er schmilzt zwischen 140 und 141°, erstarrt gegen 130° und ist ohne Zersetzung flüchtig. Die Existenz des Octobromids ist hauptsächlich dazu geeignet, die interessante Isomerie des Dipropargyls mit dem Benzol darzuthun. Das Dipropargyl hat die Formel $CH \equiv C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C \equiv CH$. — Nach Henry erhält man *Dibromdiallyltetrabromid* ($C_6H_8Br_2$, Br_4), wenn man Dibromdiallyl (1) mit Brom in geeigneten Verhältnissen zusammenbringt. Das Einwirkungsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, den man zur Entfernung der flüssigen Theile auf einem Ziegelstein ausbreitet. Die feste Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet das so erhaltene Dibromdiallyltetrabromid weiſse perlmutterglänzende weiche Blättchen vom Schmelzpunkte 76 bis 77°, welche sich leicht in Aether und Alkohol lösen. — Anschlieſsend an diese Untersuchungen bespricht Henry die Constitution der *Tricarballylsäure* (2) und der *Aconitsäure*. Weil die erstere aus Tribromhydrin ($CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$) entsteht, so ist die Structurformel mit Sicherheit die folgende : $CH_2(COOH)\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2(COOH)$, und gelingt es, mittelst des Propargyltribromürs (3) die Aconitsäure darzustellen, so ergiebt sich daraus deren Constitution entsprechend der Formel : $CH_2(COOH)\text{-}C(COOH){=}CH(COOH)$.

Pawlow (4) hat die von Markownikow (5) früher aus Oxyisocapronsäure erhaltene Substanz, das *Dimethylisobutylcarbinol* und daraus entstehende Heptylen auf eine andere Weise dargestellt. Der Alkohol bildet sich aus Valerylchlorür (1 Mol.) und Zinkmethyl (2 Mol.), wenn das erstere unter Abkühlung tropfenweise in das zweite eingetragen, das Gemisch 30 Tage sich selbst überlassen und sodann mit Wasser zersetzt wird. Man fractionirt das Product und behandelt mit saurem schwef-

(1) Jahresber. f. 1873, 341. — (2) Jahresber. f. 1870, 477 und f. 1868, 357. — (3) Dieser Bericht S. 344. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 729; Ann. Chem. **173**, 192; Petersb. Acad. Bull. **19**, 454. — (5) Siehe Butlerow, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1457 (Corresp.) und Jahresber. f. 1871, 424.

ligs. Natrium, um das beigemengte *Methylisobutylaceton* zu entfernen. Der neue Alkohol siedet bei 129 bis 131°, ist eine farblose, leichte, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Bei — 20° erstarrt er nicht; seine Formel ist der Bildungsweise nach : $(CH_3)_2{=}C(OH){-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$. Mit einer Chromsäuremischung oxydirt liefert der Alkohol Isobuttersäure und Essigsäure, welche durch fractionirte Fällung der Silbersalze von einander getrennt werden. — Das *Jodür* des *Dimethylisobutylcarbinols* bildet sich aus dem letzteren durch Sättigung mit Jodwasserstoff unter Hinzufügung von etwas Wasser. Es besteht aus einem schweren Oel von der Formel $C_7H_{15}J$. Aus demselben gewinnt man ein *Heptylen* $\left(C_7H_{14} = \begin{array}{c} CH_3{-}C{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}\right)$, wenn man es mit alkoholischem Kali im Wasserbade erhitzt. Der Kohlenwasserstoff ist flüssig, siedet bei 83 bis 84°, besitzt ein spec. Gew. von 0·7144 bei 0° und verbindet sich mit Brom zu einem Heptylenbromür $(C_7H_{14}Br_2)$. Auch mit Jodwasserstoff verbindet er sich leicht zu dem besprochenen Jodür $C_7H_{15}J$ und durch Silberoxyd und Wasser wird aus diesem Dimethylisobutylcarbinol zurückgebildet.

Durch Behandlung des Diïsopropylketons (1) mit nascirendem Wasserstoff erhielt R. Münch (2) den *secundären Heptylalkohol* $\begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>CH{-}CH(OH){-}CH\!\!<\!\!\begin{array}{c}CH_3\\CH_3\end{array}$ als angenehm ätherisch und pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 130 bis 132° und dem spec. Gew. 0·8323 bei 17°. Er löst sich theilweise in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Durch vorsichtige Behandlung mit Chromsäurelösung geht er wieder in Diïsopropylketon über.

C. Schorlemmer (3) unterwarf das von Ihm dargestellte *Methylhexylcarbinol* $C_6H_{13}{-}CH\!\!<\!\!\begin{array}{c}OH\\CH_3\end{array}$ (4) aus Ricinusöl der Oxy-

(1) Dieser Bericht, Ketone. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1870. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1129; Chem. Soc. J. [2] **12**, 1029. — (4) Jahresber. f. 1868, 448.

dation. Der käufliche Alkohol wurde zuerst mit saurem schwefligs. Natrium zur Entfernung der denselben verunreinigenden Ketone geschüttelt und darauf bis zum Siedepunkte 177 bis 178° rectificirt. Bei der Oxydation lieferte der so gereinigte Alkohol *Normalcapronsäure*, welche auch durch ihre Salze bestimmt wurde. Das *Octan* aus dem Methylhexylcarbinol leitet sich daher von einer primären Reihe ab und ist, da der Siedepunkt und das spec. Gew. desselben mit dem aus normalem Butyljodid gewonnenen übereinstimmt, mit diesem identisch.

Lasarenko (1) bringt eine Angabe über *Ceten*, welches nach Ihm, entgegengesetzt der Ansicht von Elissafoff (2), eine einheitliche Verbindung ist. Dasselbe wurde aus dem Spermaceti sowohl, als aus dem Cetylalkohol dargestellt und bezüglich der Dampfdichte und des Ausdehnungscoëfficienten bestimmt. In Alkohol ist das Ceten wenig löslich; bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid verwandelt es sich in *Cetensulfosäure*, eine feste, wachsähnliche, bei 18° schmelzende Masse, welche nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Das Kaliumsalz ($C_{16}H_{31}SO_2OK$) derselben krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 105 bis 110° schmelzen und sich in 98 bis 99 Th. Wasser lösen. Es wurden ferner untersucht die cetensulfos. Salze des Magnesiums, Baryums, Strontiums, Nickels, Kupfers, Silbers, welche meist gut krystallisiren.

A. G. Pouchet (3) bezeichnet mit dem Namen *Paraffinsäure* eine stickstofffreie, von der durch Champion und Pellet (4) mit demselben Namen belegten verschiedene Substanz, welche beide aus *Paraffin* mittelst Salpetersäure entstehen und von denen diejenige nach Champion und Pellet so gewonnen wurde, daſs man bis zur öligen Consistenz der Reactionsmasse einwirken lieſs. Behandelt man dagegen Paraffin mit rauchender Salpetersäure bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur und nur so lange, bis das Gemisch eine butter-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 125 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1873, 847. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 868; Compt. rend. 79, 320; Dingl. pol. J. 214, 130. — (4) Jahresber. f. 1872, 352.

artige Consistenz angenommen hat, so lassen sich aus der Masse durch Wasser ausziehen : *Buttersäure*, *Capronsäure* (welche vorherrscht), *Caprylsäure*, *Caprinsäure*, *Korksäure*, *Baldriansäure*, *Oenanthylsäure*, zugleich mit Nitroderivaten fetter Säuren, hauptsächlich Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure. Letztere bleiben nach dem Auskrystallisiren der ersteren in der Mutterlauge. Wird statt rauchender Salpetèrsäure Salpeterschwefelsäure angewendet, so kann man aus den Mutterlaugen nur Korksäure und eine besondere zerfliefsliche krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Säure erhalten, wohl wegen der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure auf das eingeengte Gemenge. Das in Wasser unlösliche Reactionsproduct besteht aus der von Pouchet so benannten *Paraffinsäure*, von welcher die verunreinigenden flüchtigen fetten Säuren durch Destillation in Wasserdampf getrennt werden können. Man verfährt indessen zur Reingewinnung der Paraffinsäure am Besten so, dafs man das Rohproduct mit dem vierfachen seines Gewichtes an caustischem Kali verseift, wodurch man das unangegriffene Paraffin abscheidet. Die Seife wird durch Kochsalz gefällt, nach dem Auswaschen in einer Retorte durch einen Ueberschufs von Weinsäure zersetzt und mittelst Destillation die flüchtigen Fettsäuren entfernt, welche durch partielle Krystallisation ihrer Barymsalze von einander getrennt werden. Der Retortenrückstand besteht aus braungefärbter Paraffinsäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem starkem Alkohol oder besser durch Lösen in Kaliumhydroxyd und Wiederausfällen durch Schwefelsäure gereinigt wird. Die Paraffinsäure ist fest, von weifslichgelber Farbe und riecht nach Wachs. Beim Schmelzen zersetzt sie sich leicht und brennt entzündet mit leuchtender rufsender Flamme. Sie löst sich nicht in Wasser, ziemlich in verdünntem, leicht in concentrirtem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol und Petroleum. Aus der alkoholischen langsam verdunstenden Lösung schiefst sie in perlmutterartigen glänzenden Blättchen an. Durch Salpetersäure wird die Paraffinsäure in Korksäure und Nitroderivate fetter Säuren verwandelt. Mit Kalikalk erhitzt liefert sie Paraffin neben Kohlenwasserstoffen

der Reihe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}. Sie ist eine einbasische Säure von der Formel $C_{24}H_{48}O_2$, wodurch man berechtigt ist, dem Paraffin die einheitliche Formel $C_{24}H_{50}$ anzuweisen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.

Ph. Barbier (1) untersuchte das *Verhalten mehrerer Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen.* Die Kohlenwasserstoffe wurden in an beiden Enden zugeschmolzenen, luftleer gemachten, mit Blech umhüllten Verbrennungsröhren zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man erreicht hierdurch eine glattere Zersetzung als beim Durchleiten der Dämpfe der Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren, wenn die Temperatur 500° nicht übersteigt. *Dibenzyl* spaltet sich beim Erhitzen glatt in Stilben und Toluol : $2\,C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2\,C_7H_8$. — *Stilben* liefert Phenanthren (2) und Toluol : $3\,C_{14}H_{12} = 2\,C_{14}H_{10} + 2\,C_7H_8$. — Die Zersetzung des *Tolans* beim Erhitzen ist weniger glatt. Man erhält viel voluminöse Kohle, welche mit einem unter 100° schmelzenden, stark nach Diphenyl riechenden Kohlenwasserstoff imprägnirt ist, und etwas Benzol. Phenanthren entsteht dabei nicht. — *Festes Ditolyl* (aus Bromtoluol und Natrium) bleibt bei viertelstündigem Erhitzen auf 500° unverändert, aber bei längerem Erhitzen wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Anthracen oder Phenanthren bildet sich dabei nicht. — Das *flüssige Ditolyl* (Siedepunkt 280 bis 285°) spaltet sich bei 5 Minuten langem Erhitzen zur Rothgluth glatt in Anthracen und Toluol : $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + 2\,C_7H_8 + H_2$. Dabei entsteht noch in geringer Menge Phenanthren, das vielleicht von einem beigemengten isomeren Ditolyl herstammt. — Beim Durchleiten eines Gemenges von *Aethylen und Diphenyldampf* (3) durch ein stark rothglühendes Porcellanrohr erhielt

(1) Compt. rend. **78**, 1769 u. **79**, 121, 660 u. 810. — (2) Jahresber. f. 1873, 395. — (3) Jahresber. f. 1866, 546.

Barbier neben Benzol, Styrol und Naphtalin ein Gemenge von Phenanthren und Anthracen, in dem ersteres vorwaltete. Die Reaction verläuft daher zum Theil nach der Gleichung : $C_{12}H_{10} + C_2H_4 = C_{14}H_{10} + 2 H_2$. — *Benzyltoluol* (1) spaltet sich glatt beim Erhitzen in Anthracen und Toluol : $2 C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + 2 C_7H_8 + H_2$. Das gebildete Anthracen gab mit Fritzsche's (2) Reagens braune Blättchen und scheint demnach etwas Phenanthren zu enthalten (3). Es gelang jedoch nicht, letzteres zu isoliren. — In Producten, welche Berthelot (4) bei Seiner Untersuchung über die Einwirkung von *Styrol auf Benzol* und *Aethylen auf Benzol* erhielt, hat Barbier Anthracen und Phenanthren nachgewiesen. — Erhitzt man *Phenylxylol* (5) 3 Minuten lang zur Rothgluth, so entsteht Anthracen, Xylol (das bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure liefert), Benzol und Wasserstoff : $2 C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + C_8H_{10} + C_6H_6 + H_2$. Es kann daher das Anthracen auf pyrogenem Weg auch aus Benzol und Xylol entstehen. — Wird *Diphenylmethan* 5 Minuten lang erhitzt, so bildet sich Anthracen, Benzol und wenig Toluol, jedoch kein Fluoren (5). Barbier giebt für diese Reaction die Gleichungen : $2 C_{13}H_{12} = C_{14}H_{10} + 2 C_6H_6 + H_2$ und $C_{13}H_{12} + H_2 = C_6H_6 + C_7H_8$. Dabei scheint auch etwas Phenanthren zu entstehen. — *Phenyltoluol* (5) (erhalten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol) liefert beim Erhitzen Benzol und Toluol, aber keine festen Kohlenwasserstoffe.

A. Ladenburg (6) bespricht die *Constitution des Benzols.* Er liefert den Beweis (7) der *Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols.* Aus der Thatsache, dafs das aus Thymol

(1) Jahresber. f. 1872, 425. — (2) Jahresber. f. 1867, 602. — (3) Vgl. diesen Bericht : Phosen. Auch das durch Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid und das durch Reduction von Alizarin dargestellte *Anthracen* liefert mit Fritzsche's Reagens braune Blättchen und scheint demnach Phenanthren zu enthalten. — (4) Jahresber. f. 1866, 545. — (5) Dieser Bericht : Kohlenwasserstoffe, aromatische. — (6) Ann. Chem. Pharm. **172**, 347 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1137 und 1684. — (7) Derselbe gründet sich auf folgende vier Punkte : 1) Die Carboxylgruppe in der Benzoësäure vertritt dasselbe

durch Oxydation entstehende Thymochinon durch Brom und Kali in ein Oxythymochinon übergeführt werden kann, welches identisch ist mit dem aus Thymol durch Ueberführung in Diamidothymol und Oxydation des letzteren entstehenden (1), folgert Ladenburg, dafs im Benzol 2 Wasserstoffatome existiren, die gegen die 4 anderen symmetrisch liegen, dafs mindestens 3 Paare solcher Wasserstoffatome vorhanden seien und dafs überhaupt nur 3 isomere Diderivate möglich sind.

Th. Petersen (2) stellte Betrachtungen an über die *Constitution der Benzolkörper*. Er ist der Ansicht, dafs die Stellung der Hydroxylgruppen im *Brenzcatechin* 1, 2, im *Resorcin* 1, 3 und im *Hydrochinon* 1, 4 sei.

R. Fittig (3) giebt folgende aus zahlreichen Uebergängen sich ergebende Gruppirung der *isomeren Substitutionsproducte des Benzols, Anilins und Phenols* :

1.	2.	3.
	Nitrochlorbenzol, $C_6H_4Cl . NO_2$,	
flüssig, Siedep. 240°	Schmelzp. 46°	Schmelzp. 85°.
	Nitrobrombenzol, $C_6H_4Br . NO_2$,	
Schmelzp. 37°	Schmelzp. 56°	Schmelzp. 125°.
	Nitrojodbenzol, $C_6H_4J . NO_2$,	
unbekannt	Schmelzp. 35 bis 36°	Schmelzp. 171·5°.
	Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$ (4),	
unbekannt	Schmelzp. 86°	unbekannt.
	Chloranilin, $C_6H_4Cl . NH_2$,	
flüssig	flüssig	Schmelzp. 64°.
	Bromanilin, $C_6H_4Br . NH_2$,	
Schmelzp. 31°	flüssig (?)	Schmelzp. 63 bis 64·5°.

Wasserstoffatom a wie das Hydroxyl im Phenol, da das aus Phenol mit Phosphorbromid dargestellte Brombenzol bei Behandlung mit Natrium und feuchter Kohlensäure Benzoësäure liefert. 2) In den drei Oxybenzoësäuren stehen die OH-Gruppen in drei von a und untereinander verschiedenen Plätzen b, c und d des Benzols. 3) Die aus den Oxybenzoësäuren gewonnenen Phenole sind unter einander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit von a, b, c und d folgt. 4) Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome e und f mit den vier übrigen ergiebt sich daraus, dafs im Benzol zu jedem Wasserstoffatom zweimal 2 andere symmetrisch liegen (s. o.). — (1) Jahresber. f. 1871, 589. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 58. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 180. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 378.

1.	2.	3.
	Jodanilin, $C_6H_4J . NH_2$,	
unbekannt	Schmelzp. 25°	Schmelzp. 60°.
	Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$,	
Schmelzp. 66°	Schmelzp. 108°	Schmelzp. 146°.
	Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$,	
Schmelzp. 99°	Schmelzp. 63°	Schmelzp. 140°.
	Chlorphenol, $C_6H_4Cl . OH$,	
fl. Siedep. 175 bis 177°	Schmelzp. 41°	nicht genau untersucht.
	Bromphenol, $C_6H_4Br . OH$,	
flüssig	nicht genau untersucht	Schmelzp. 63 bis 64° (1).
	Jodphenol, $C_6H_4J . OH$,	
flüssig	Schmelzp. 89°	Schmelzp. 64 bis 66°.
	Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$,	
gelb, Schmelzp. 45°	farblos, Schmelzp. 96°	farblos, Schmelzp. 114°.
	Amidophenol, $C_6H_4(NH_2)OH$,	
Schuppen, Schmelzp. 170°	unbekannt	Nadeln, Schmelzp. 170°.
	Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$,	
sogen. Phenolmetasulfosäure	sogen. Phenolparasulfosäure	unbekannt.
	Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$,	
Brenzcatechin, Schmelzp. 102°	Resorcin, Schmelzp. 104°	Hydrochinon, Schmelzp. 172·5°.

E. Wroblevsky (2) weist unter Anführung von Beispielen darauf hin, dafs die disubstituirten Benzole bei Substituirung eines dritten Wasserstoffatoms stets Derivate liefern, in denen die ersetzenden Elemente oder Gruppen gleiche Lage haben. So erhielt Wroblevsky beim Erhitzen der drei isomeren Dibrombenzole mit Brom (1 Mol.) und wenig Wasser auf 250° in allen Fällen das bei 44° schmelzende *Tribrombenzol*. Dasselbe Tribrombenzol erhielt Mayer (3) aus Dibromphenol durch Behandlung mit Bromphosphor und Griefs (4) aus Dibromanilin. Wroblevsky erklärt dieses Streben für eine bestimmte Lage dadurch, dafs die Verbindungen des Typus 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) in sich alle drei Reihen der Derivate einschliefsen 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, was nicht der Fall ist bei irgend einer anderen Lage der drei Substituenten.

(1) Vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1177. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1060. — (3) Jahresber. f. 1866, 558. — (4) Jahresber. f. 1866, 454.

F. Beilstein und Ap. Kurbatow (1) theilten eine Untersuchung mit über den *Zusammenhang substituirter Benzole, Phenole und Aniline.* Sie haben die drei isomeren Chlornitrobenzole in Chloraniline, Chlorphenole, Dichlorbenzole u. s. w. übergeführt. I. *Parareihe* : Das *Parachloranilin* p-$C_6H_4Cl.NH_2$ (2) erhält man am bequemsten, indem man festes Parachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° mit concentrirter Salzsäure übergiefst und Zinn in kleinen Mengen einträgt. Ein Zusatz von Alkohol, wie ihn Sokoloff (3) vorschreibt, ist überflüssig und für die weitere Verarbeitung störend. Nach beendigter Reaction verdünnt man mit Wasser, versetzt mit überschüssigem Aetzkalk und treibt durch Destillation die Base über. Um sie von Spuren anhängenden Oeles zu trennen löst man sie in verdünnter Salzsäure und wiederholt die Destillation mit Kalk. Das Parachloranilin bildet farblose rhombische Prismen (4). Es schmilzt nach dem Sublimiren bei 70 bis 71°. Die vorher sublimirte und dann aus Wasser krystallisirte Substanz schmilzt bei 69 bis 70°. Das reine Parachloranilin siedet unzersetzt bei 230 bis 231° (Thermometer ganz im Dampf). Die Salze sind ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser wird nur ein geringer Theil zersetzt. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Das *salzs. Salz* scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in ausgezeichnet schönen grofsen Krystallen aus. Das *schwefels. Salz* $(C_6H_4Cl.NH_2)_2.H_2SO_4$ bildet glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. Das *salpeters. Salz* $C_6H_4Cl.NH_2$, HNO_3 krystallisirt grofsblätterig. Es ist fast immer blafs rosenroth gefärbt. Bei 12·5° lösen 100 Th. Wasser 6·74 Th. Salz. — Das *Parachlorphenol* wurde erhalten durch Ueberführung des salpeters. Parachloranilins in das schwefels. Diazosalz und Kochen des letzteren mit Wasser. Zur Entfernung von beigemengtem Harz wurde das Ganze destillirt und aus dem Destillat das Chlorphenol mit Aether ausgeschüttelt. Das so dargestellte

(1) Ann. Chem. 176, 27; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1895. — (2) Ann. Chem. Pharm. 53, 1; Jahresber. f. 1860, 349; f. 1866, 457. — (3) Jahresber. f. 1866, 552. — (4) Jahresber. f. 1870, 4.

Chlorphenol erwies sich als identisch mit dem bei Chlorirung von Phenol entstehenden festen Chlorphenol. Schmelzpunkt 37°. Der *Parachlorphenolmethyläther* $C_6H_4ClO . CH_3$ wurde erhalten durch Erhitzen von Chlorphenol (aus Chloranilin) mit der nöthigen Menge von Methyljodid und Aetzkali auf 120 bis 140°. Er ist flüssig, siedet bei 198 bis 202° und erstarrt nicht bei — 18°. Ein Versuch, durch Behandlung dieses Aethers mit Natrium und Kohlensäure das Chlor gegen Carboxyl auszutauschen, ergab ein negatives Resultat. Der in analoger Weise dargestellte *Parachlorphenoläthyläther* $C_6H_4ClO . C_2H_5$ schmilzt bei 21° und siedet bei 210 bis 212°. Das durch Nitriren von Parachlorphenol (aus Chloranilin) erhaltene *Mononitrochlorphenol* erwies sich als identisch mit dem von Faust und Saame (1) beschriebenen Nitroparachlorphenol. Schmelzpunkt 87°. Beim Erwärmen von Parachlorphenol (aus Chloranilin) mit rauchender Schwefelsäure erhielten Beilstein und Kurbatow die *α-Parachlorphenolsulfosäure* von Petersen und Baehr-Predari (2). Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl(OH)SO_3K + 2 H_2O$ schied sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in langen spieſsigen glänzenden Krystallen aus. Seine Lösung gab jedoch im Gegensatz zu der Angabe von Petersen und Baehr-Predari mit Bleizucker sofort eine ganz erhebliche Fällung. — Das *Paradichlorbenzol* $C_6H_4Cl_2$ entsteht bei Einwirkung von PCl_5 auf p-Chlorphenol. Die Ausbeute ist keine bedeutende, indem groſse Mengen des Phosphorsäureäthers des Chlorphenols entstehen. Bei Anwendung des Bleisalzes statt des freien Chlorphenols geht die Einwirkung des PCl_5 zwar ruhiger vor sich, die Ausbeute ist aber nicht gröſser. Das so erhaltene Dichlorbenzol ist identisch mit dem durch directe Chlorirung des Benzols entstehenden (3). Schmelzpunkt 53°; Siedepunkt 172°. — Das aus schwefels. p-Chlordiazobenzol und Jodwasserstoffsäure dargestellte *Parachlorjodbenzol* C_6H_4ClJ krystallisirt aus Alkohol in

(1) Jahresber. f. 1869, 431. — (2) Jahresber. f. 1870, 785. — (3) Jahresber. f. 1864, 524; f. 1865, 518.

weifsen grofsen Blättern. Schmelzpunkt 56 bis 57°; Siedepunkt 226 bis 227°. — II. *Orthoreihe.* Zur Nitrirung von Chlorbenzol verwendet man am besten Salpetersäure von 1·55 spec. Gew. Schwächere Säure wirkt sehr langsam und unvollständig. Es entsteht hierbei neben flüssigem *Orthochlornitrobenzol* (1) um so mehr festes Parachlornitrobenzol, je stärker die verwandte Säure ist. Beide Verbindungen lassen sich weder durch fractionirte Destillation, noch durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen (2). — *Orthochloranilin* $C_6H_4Cl(NH_2)$ (3). Reducirt man rohes flüssiges Chlornitrobenzol, aus dem man durch Absaugen in der Kälte das meiste feste Chlornitrobenzol entfernt hat, mit Zinn und Salzsäure und destillirt das erhaltene Gemenge von flüssigem und festem Chloranilin mit Wasserdämpfen, so entweicht zwar zunächst das flüchtigere flüssige Chloranilin, so dafs die späteren Antheile im Kühlrohr erstarren, eine genaue Trennung gelingt aber nur durch Darstellung der Salze. Man versetzt zu diesem Zweck das Gemenge der beiden isomeren Basen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Die Salze des Orthochloranilins werden durch Kochen mit Wasser fast vollständig zerlegt. Der concentrirte Retortenrückstand giebt eine Krystallisation vom Sulfat des Parachloranilins, die man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Destillation mit Alkali zerlegt. Das Orthochloranilin reinigt man durch Umkrystallisiren seines salzs. Salzes aus schwacher Salzsäure. Bei kleinen Mengen der Basen löst man in Alkohol und fügt die theoretische Menge Pikrinsäure zu. Das Pikrat des o-Chloranilins ist in Alkohol und Benzol erheblich schwerer löslich als das p-Pikrat. Es wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das Orthochloranilin ist flüssig, erstarrt nicht bei — 14° und siedet bei 207° (Thermometer ganz im Dampf). Spec. Gew. bei 0° = 1·2388. Es ist eine viel schwächere Base als p-Chloranilin. Das *salzs. Salz* krystallisirt beim langsamen

(1) Jahresber. f. 1866, 551. — (2) Jahresber. f. 1868, 344; f. 1871, 433, Anm. (1). — (3) Jahresber. f. 1866, 552.

Verdunsten seiner Lösung in grofsen durchsichtigen rhombischen Tafeln. 100 Th. Wasser von 15·2° lösen 11·96 Th. Das *salpeters. Salz* $C_6H_4Cl . NH_2, HNO_3$ scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der Base in röthlichen Krystallen aus. 100 Th. Wasser von 13·5° lösen 10·2 Th. Das *schwefels. Salz* bildet Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das durch Kochen der schwefels. Diazoverbindung aus o-Chloranilin mit Wasser dargestellte *Orthochlorphenol* $C_6H_4Cl . OH$ erwies sich als identisch mit dem von Faust und Müller (1) durch directes Chloriren von Phenol erhaltenen flüssigen Chlorphenol. Siedepunkt 173° (Thermometer ganz im Dampf). Der *Aethyläther* $C_6H_4Cl . OC_2H_5$ ist flüssig und siedet bei 208 bis 208·5°. Mit verdünnter Salpetersäure lieferte das Chlorphenol aus o-Chloranilin die von Faust und Müller beschriebenen zwei *Chlornitrophenole* und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure die von Kramers (2) dargestellte *Chlorphenolsulfosäure*. — Das *Orthodichlorbenzol* $C_6H_4Cl_2$ erhielten Beilstein und Kurbatow durch Uebergiefsen von 2 Th. PCl_5 mit 1 Th. Orthochlorphenol und mehrstündiges Erhitzen des Gemenges. Dann wurde destillirt, das unter 240° Siedende mit Wasser und Natronlauge gewaschen und fractionirt. 105 g Chlorphenol gaben 25 g reines Dichlorbenzol. Letzteres ist flüssig, siedet bei 179° (Thermometer im Dampf) und erstarrt nicht bei — 14°. Spec. Gew. bei 0° = 1·3278. Durch rauchende Salpetersäure entstehen daraus zwei *Mononitroorthodichlorbenzole*, von denen das eine flüssig ist, das andere bei 43° schmelzende Nadeln bildet. Das Orthodichlorbenzol verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure bei 210° zu einer *Orthodichlorbenzolsulfosäure*, deren *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl_2 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ rhombische Tafeln bildet. Das *Bleisalz* $(C_6H_3Cl_2 . SO_3)_2Pb + 2H_2O$ bildet schwer lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3Cl_2 . SO_3)_2Ca + 2 H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. — Das aus dem schwefels. Diazosalz des o-Chloranilins und Jod-

(1) Jahresber. f. 1872, 398. — (2) Dieser Bericht: „Sulfosäuren“.

wasserstoffsäure bereitete *Orthochlorjodbenzol* C_6H_4ClJ ist eine bei 229 bis 230° siedende Flüssigkeit von 1·928 spec. Gew. bei 24·5°. — III. *Metareihe. Dinitrobenzol* stellten Beilstein und Kurbatow dar durch Eintragen von 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52. Man unterstützt gegen Ende der Reaction die völlige Lösung durch Erwärmen, läfst etwas abkühlen und giefst 3·3 Vol. englische Schwefelsäure zu. Man kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit Wasser. — Zur Darstellung von *Metanitroanilin* übergiefst man 10 Th. Dinitrobenzol mit 30 Th. Alkohol (90 Proc.), giebt etwa 5 g stärkstes Ammoniak hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erwärmt man gelinde bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffs, leitet wieder ein u. s. w., bis der Kolben um 6 Th. zugenommen hat. Dann wird mit Wasser gefällt, abfiltrirt und der Niederschlag wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das daraus mit Ammoniak ausgefällte Nitranilin krystallisirt man am besten aus Wasser um. Die Ausbeute ist sehr gut; Phenylendiamin bildet sich fast nicht dabei. Das *Metachlornitrobenzol* (1) erhielten Beilstein und Kurbatow durch vorsichtiges Erhitzen eines innigen Gemenges des Diazoplatinsalzes von m-Nitranilin mit dem *gleichen* Gewicht Soda im Oelbad. Das durch Destillation mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Metachlornitrobenzol bildet farblose, bei 46° schmelzende Blättchen, siedet unzersetzt bei 233° (Thermometer im Dampf), löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, weniger in Alkohol. Das *Metachloranilin* $C_6H_4Cl \cdot NH_2$ ist flüssig, siedet unter einem Druck von 767·3 mm bei 230° (Thermometer im Dampf) und besitzt bei 0° ein spec. Gew. = 1·2432. Es ist eine ziemlich starke Base. Die nachfolgenden Salze enthalten kein Krystallwasser; sie sind ziemlich beständig und werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt. Das *salzs. Salz* $C_6H_4Cl \cdot NH_2$, HCl bildet nach dem

(1) Jahresber. f. 1868, 424.

Trocknen glänzende Blättchen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, eben so in Alkohol von 90 Proc. Das *salpeters. Salz* $C_6H_4Cl.NH_2, HNO_3$ bildet hellrosenrothe breite spiefsige Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in 90procent. Alkohol lösen. Das *schwefels. Salz* $(C_6H_4Cl.NH_2)_2, H_2SO_4$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, viel leichter in heifsem. Es krystallisirt in kleinen dicken kurzen Nadeln. In siedendem Alkohol ist es etwas löslich. — Das *Metachlorphenol* ist flüssig. Siedepunkt 214° (Thermometer im Dampf).

K. Helbing (1) untersuchte einen „*Benzolvorlauf*" (2) und fand darin über 51 Proc. Benzol, 16 Proc. *Schwefelkohlenstoff*, *Amylen* in gröfserer, *Crotonylen* in geringerer und *Hexylen* in geringer Menge. Die drei letztgenannten Kohlenwasserstoffe wurden durch Darstellung der Bromide nachgewiesen. Das *Amylenbromid* $C_5H_{10}Br_2$ hatte den Siedep. 170 bis 175° und ein spec. Gew. = 1·3443 bei 0°. Das *Crotonylentetrabromür* $C_4H_6Br_4$ schmolz bei 99°, zersetzte sich allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung und scheint von dem von Caventou (3) dargestellten verschieden zu sein. Das *Hexylenbromür* destillirte unter theilweiser Zersetzung bei 180 bis 190° und besafs ein spec. Gew. = 1·6497; es ist wahrscheinlich normales Hexylenbromür (4). — Helbing führt ferner an, dafs E. Erlenmeyer in einem Benzolvorlauf *Metaceton* fand.

Nach G. Pisati und E. Paternò (5) ist das spec. Gew. des *Benzols* (aus Benzoësäure) bei 0° = 0·899487, bei 15° = 0·883573, bei 25° = 0·872627, bei 50° = 0·846170, bei 75° = 0·818721.

G. Schultz (6) theilte Seine (7) Untersuchung über die *beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr entstehenden Producte* ausführlicher mit. Das von Berthelot (8) *Benzerythren* genannte Product fand Schultz gröfstentheils aus

(1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 281. — (2) Jahresber. f. 1857, 417; f. 1858, 437; f. 1866, 535; f. 1872, 348. — (3) Jahresber. f. 1863, 507. — (4) Dieser Bericht S. 253. — (5) Gazz. chim. ital. 1873, 551. — (6) Ann. Chem. **174**, 229. — (7) Jahresber. f. 1873, 352. — (8) Jahresber. f. 1866, 540.

Diphenylbenzol (1) bestehend; daneben enthielt es in sehr geringer Menge noch einen bei etwa 266° schmelzenden Kohlenwasserstoff. Bei der Reinigung der beiden Diphenylbenzole erhält man nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel ein dickes gelbes Oel, das in einer Kältemischung theilweise erstarrt. Aus dem von dem festen Theil abgesaugten Oel läfst sich durch Destillation kein fester Körper abscheiden, jedoch erhält man durch Lösen des Oeles in heifser gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung beim Erkalten eine bei 212° schmelzende röthlichgelbe Pikrinsäureverbindung. Der daraus durch Ammoniak abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 196° schmelzen. — Im Anschlufs an diese Untersuchung von Schultz bemerkt M. Berthelot (2), dafs der von Ihm (3) unter dem Namen *Chrysen* oder *Triphenylen* beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ (4) sich unter den Producten der Einwirkung der Hitze auf Benzol finde. Dieses Chrysen ist verschieden von dem von Graebe (5) untersuchten gleichnamigen Kohlenwasserstoff aus Theeröl, schmilzt gegen 200° und liefert mit Pikrinsäure eine leicht zersetzbare Verbindung. — Auch E. Schmidt (6) hat das Verhalten des Benzols beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr untersucht. Er erhielt hierbei hauptsächlich *Diphenyl*, geringe Mengen von *Diphenylbenzol* und andere schwierig zu reinigende hochsiedende Körper. *Naphtalin, Anthracen* oder *Chrysen* entstand dabei nicht.

F. Schwarze (7) untersuchte einige *Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren.* Zur Darstellung des *Monosulfophosphorsäurephenyläthers* $PS(OC_6H_5)_3$ kocht man ein Gemenge von Phosphorsulfochlorid (1 Mol.) und Phenol (3 Mol.) so lange am Rückflufskühler, bis die Flüssigkeit sich dunkler färbt, behandelt das erkaltete Product mit Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol um. Der Aether bildet kleine weifse nadelförmige Krystalle,

(1) Jahresber. f. 1873, 382 und dieser Bericht S. 437. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 437. — (3) Jahresber. f. 1866, 541. — (4) Die Analyse ergab 94·4 pC. Kohlenstoff. — (5) Jahresber. f. 1870, 572. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1365. — (7) J. pr. Chem. [2] **10**, 222.

die am Licht sich roth färben, diese Färbung im Dunkeln aber wieder verlieren. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 49° und siedet unter Zersetzung über 360°. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Thalliumoxydullösung fällt Schwefelthallium aus und entsteht Phosphorsäurephenyläther. Durch Kochen mit Wasser wird der Aether nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure greift ihn nicht an, aber rothe rauchende Salpetersäure bewirkt theilweise Oxydation unter Abscheidung eines rothen Oeles. Beim Erwärmen mit rother rauchender Salpetersäure unter Druck tritt vollständige Oxydation ein. — Behandelt man den über 200° siedenden Theil des bei *Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol* entstehenden Productes zur Entfernung saurer Aether mit Natronlauge, scheidet durch Zusatz von Quecksilberchlorid aus der alkoholischen Lösung das vorhandene Phenylsulfid ab und verdunstet die durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreite alkoholische Lösung, so erhält man ein fast farbloses Oel, das ein Gemenge von Aethern mehrerer Sulfophosphorsäuren zu sein scheint. Die Trennung derselben gelang nicht. Der Phenyläther der Trisulfophosphorsäure scheint nicht in dem Oel enthalten zu sein, da beim Kochen mit Wasser keine Säure entsteht. — Der beim Kochen von Phosphoroxychlorid mit Phenylmercaptan entstehende *Trisulfophosphorsäurephenyläther* $PO(SC_6H_5)_3$ scheidet sich bei längerem Stehen der kalt gesättigten alkoholischen Lösung in wohl ausgebildeten Prismen aus, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 72° und siedet unter Zersetzung über 360°. Gegen Salpetersäure verhält er sich wie die Monosulfoverbindung. Bei gelindem Erwärmen des Aethers mit Wasser zersetzt er sich, indem ein Gemenge saurer Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren in Lösung geht, während ein Gemenge neutraler Aether ungelöst bleibt. — Der aus Phenylmercaptan und Phosphorsulfochlorid dargestellte *Tetrasulfophosphorsäurephenyläther* $PS(SC_6H_5)_3$ bildet weiſse seideglänzende Nadeln, welche bei 86°

schmelzen. Er löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er ist nicht unzersetzt flüchtig. Gegen Wasser und Salpetersäure verhält er sich wie der Monosulfophosphorsäurephenyläther. Es gelang nicht, ihn durch Einwirkung von Metallen (Wismuth, Kupfer, Thallium) in Triphenylphosphin überzuführen.

Ueber die Untersuchung von W. Körner (1) über *isomere Benzolderivate* werden wir im folgenden Jahresbericht referiren.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) haben unter den bei Einwirkung von Chlor auf Benzol entstehenden Producten ein flüssiges Dichlorbenzol (3) aufgefunden und die Identität desselben mit dem aus flüssigem Chlorphenol und Phosphorsuperchlorid entstehenden *Orthodichlorbenzol* (4) nachgewiesen. Das blofs durch Ausfrieren und Destillation gereinigte, durch Chloriren von Benzol dargestellte Dichlorbenzol enthält noch viel festes Paradichlorbenzol gelöst. Erwärmt man dieses Product mit mäfsig rauchender Schwefelsäure, so löst sich das Orthodichlorbenzol leicht auf, während das feste Paradichlorbenzol sich mit einer solchen Säure nur nach anhaltendem Erhitzen auf 230° und auch dann nur unvollständig verbindet. Man versetzt nun die Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, wodurch Paradichlorbenzol ausgefällt wird, entfernt die Schwefelsäure durch Baryt und erhitzt die freie Orthodichlorbenzolsulfosäure im Oelbade, wobei Orthodichlorbenzol übergeht, das nach dem Waschen mit Alkali bei 179° siedet. Die Identität desselben mit dem aus flüssigem Chlorphenol dargestellten Dichlorbenzol wurde festgestellt durch Darstellung des bei 43° schmelzenden Dichlornitrobenzols und Vergleichung der beiden Sulfosäuren, resp. deren Salze (4).

O. N. Witt (5) sowie F. Beilstein und A. Kurbatow (6) haben *Metadichlorbenzol* dargestellt durch Behandlung

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 305. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1759. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 357. — (4) Dieser Bericht S. 366. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1602. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1759.

von Dichloranilin aus Acetanilid (1) mit Salpetrigsäureäther. Dasselbe Dichlorbenzol erhielt W. Körner (2) durch Destillation des Platinchloriddoppelsalzes des dem Dinitrobenzol entsprechenden 1, 3 Diazochlorbenzols. Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Oel, das bei 172° (Thermometer ganz im Dampf) siedet und bei 0° ein spec. Gew. = 1·307 besitzt. Beim Lösen von Metadichlorbenzol in Salpetersäure (1·52) entsteht nach Beilstein und Kurbatow nur *ein Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, das aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 33° schmelzen.

A. Ladenburg (3) hat Seine (4) Versuche über die Nichtexistenz der von Schützenberger und von Otto beschriebenen *zweiten Modification des Pentachlorbenzols* ausführlich geschildert.

A. Laubenheimer (5) hat durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol das von Griefs (6) aus Dinitrobenzol dargestellte *Chlornitrobenzol* $C_6H_4Cl(NO_2)$ vom Schmelzp. 46° (7) erhalten. Zur Reindarstellung des letzteren schüttelt man das Rohproduct mit Wasser und Natronlauge, destillirt mit Wasserdämpfen und kühlt das weingelb gefärbte Destillat auf 0° ab, wobei es gröfstentheils erstarrt. Durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man zolllange, schwach gelblich gefärbte Krystalle. — Die beiden anderen Chlornitrobenzole vom Schmelzp. 15° und 83° erhielten Riche (8) sowie Jungfleisch (9) durch Nitriren von Chlorbenzol und es entstehen demnach bei Eintritt der Nitrogruppe in Chlorbenzol ganz andere Producte, als bei Eintritt von Chlor in Nitrobenzol.

O. N. Witt (10) erhielt aus dem von Ihm (11) beschriebenen Dichlornitranilin (aus gechlortem und dann nitrirtem Acetanilid)

(1) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 341. — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 331. — (4) Jahresber. f. 1872, 359; f. 1873, 358. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1765. — (6) Jahresber. f. 1866, 457. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 367. — (8) Jahresber. f. 1861, 614. — (9) Jahresber. f. 1868, 343. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1604. — (11) Dieser Bericht: Amine, aromatische.

durch Behandlung mit Salpetrigsäureäther *Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$. Es bildet lange, seideglänzende, oft büschelig vereinigte Nadeln, schmilzt bei 47·5° und siedet unter geringer Zersetzung gegen 240°. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig.

A. Laubenheimer (1) machte Mittheilung über die *Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol* vom Schmelzp. 54·5° (2). Erwärmt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge, so tritt eine lebhafte, jedoch nicht stürmische Reaction ein und bei nachherigem Erkalten scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse aus, welche wesentlich aus *Tetrachloroxazobenzol* $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$ besteht. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Alkohol nach und kocht mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher die Azoverbindung löst und ein braunes Pulver (3) zurückläſst. Aus der dunkelroth gefärbten Lösung erhält man durch Erkaltenlassen und theilweises Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nahezu reines Tetrachloroxazobenzol, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in bräunlichrothen kleinen Nadeln. Es löst sich in Chloroform, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in längeren Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich; die Lösung besitzt eine rothe Farbe. Es schmilzt bei 141°. — Gieſst man die von dem rohen Tetrachloroxazobenzol abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so sammelt sich am Boden des Gefäſses eine dunkelgefärbte dicke Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von *Dichloranilin* $C_6H_3Cl_2 . NH_2$ (Schmelzp. 49·5°) (4) und Chlornitrophenol besteht. Man trennt beide durch Behandlung mit Natronlauge. Das aus dem reinen Natriumsalze abgeschiedene *Chlornitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ krystallisirt aus der heiſsen wässerigen Lösung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1600. — (2) Jahresber. f. 1868, 347. — (3) Die Reindarstellung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da er nicht krystallisirt. Er löst sich in Schwefelsäure mit tief indigblauer Farbe, welche Färbung beim Stehen oder Eingieſsen der Lösung in Wasser verschwindet. — (4) Jahresber. f. 1868, 348 u. 735.

in gelben platten Nadeln, schmilzt bei 86° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das *Natriumsalz* $C_6H_3Cl(NO_2)(ONa) + H_2O$ bildet glänzende, carminrothe Nadeln. Das *Silbersalz* $C_6H_3Cl(NO_2)(OAg)$ fällt auf Zusatz von salpeters. Silber zu der Lösung des Natriumsalzes als zinnoberrother Niederschlag aus und krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, glänzenden, bräunlichrothen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich. Dieses Chlornitrophenol ist demnach sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Faust und Saame (1) beschriebenen Chlornitrophenol vom Schmelzp. 86 bis 87°. — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Dichlornitrobenzol beim Erhitzen damit auf 200° ein und es entsteht ein in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper (*Chlornitroanilin* (2)).

A. Ladenburg (3) stellte *Brombenzol* (4) durch Behandlung von Phenol mit Phosphorbromid dar. Die Reindarstellung des Brombenzols und Trennung desselben vom Phenol gelingt nur durch vielfach wiederholte Rectification und oftmaliges Schütteln mit Kali. Siedep. 154°. Spec. Gew. bei 0° = 1·519. Durch Behandlung mit Natrium und feuchter Kohlensäure wurde es in Benzoësäure (5) übergeführt (6).

R. Fittig und E. Mager (7) haben Ortho- und Parabromnitrobenzol durch Nitrirung von Brombenzol nach den Angaben von Zincke und Walker (8) dargestellt. Beide Bromnitrobenzole lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich leicht von einander trennen. Das *Orthobromnitrobenzol* bildet lange, schwach gelbliche, durchsichtige spiefsige Krystalle, schmilzt bei 41 bis 41·5° und siedet bei 261° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das *Parabromnitrobenzol* krystallisirt in langen, fast farblosen, haarfeinen Nadeln und ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Es schmilzt bei 126 bis 127° und siedet unzersetzt bei 255 bis 256° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

(1) Jahresber. f. 1869, 431. — (2) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1685. — (4) Jahresber. f. 1861, 615; f. 1866, 556. — (5) Jahresber. f. 1866, 341. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 360. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1175. — (8) Jahresber. f. 1872, 636.

A. Rinne und Th. Zincke (1) haben vergeblich versucht, das von Griefs (2) dargestellte *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° in ein Dinitrobrombenzol überzuführen. Es gelang auch nicht, das Brom gegen OH oder NH_2 auszutauschen.

C. Wurster und U. Grubenmann (3) haben aus dem von Hübner und Retschy (4) aus Acetanilid dargestellten Bromnitroanilin durch Behandlung mit Salpetrigsäureäther das *Bromnitrobenzol* vom Schmelp. 56° (5) erhalten. 400 g Acetanilid lieferten 90 g Bromnitrobenzol. Aus diesem Bromnitrobenzol haben Wurster und Grubenmann durch Reduction, Ueberführung des erhaltenen Bromanilins (6) in das Diazoperbromid und Zersetzung desselben mit Alkohol das von Meyer und Stüber (7) beschriebene *Metadibrombenzol* vom Siedep. 214 bis 220° dargestellt. Die Ausbeute an letzterem ist verhältnifsmäfsig sehr gut, doch entstehen daneben auch höher siedende Producte, wahrscheinlich Tribrombenzol. In einer Kältemischung von — 27° erstarrte das Dibrombenzol nicht. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. wirkte in der Kälte darauf nicht ein, aber beim Kochen damit entstand das bei 61° schmelzende *Dibromnitrobenzol*. Letzteres wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das *Bromnitroanilin* vom Schmelzp. 150° (8) übergeführt. Bezüglich der daraus sich ergebenden Folgerungen vgl. diesen Bericht S. 378.

Aus einer Mittheilung von V. Meyer (9) ergiebt sich, dafs das flüssige *Dibrombenzol*, welches Riese (10) neben dem festen Dibrombenzol beim Bromiren von Benzol erhielt, verschieden ist von dem von Meyer und Stüber (11) aus Dibromanilin dargestellten. Die Angabe von Riese, dafs das durch Einwirkung von Brom auf Benzol erhaltene flüssige Dibrombenzol in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 870. — (2) Jahresber. f. 1866, 457. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 416. — (4) Jahresber. f. 1873, 707. — (5) Jahresber. f. 1873, 355. — (6) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (7) Jahresber. f. 1871, 446. — (8) Jahresber. f. 1873, 696. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1560. — (10) Jahresber. f. 1869, 388. — (11) Jahresber. f. 1871, 446; f. 1872, 360.

Kälte erstarre, bezieht sich auf ein noch festes Dibrombenzol gelöst enthaltendes Product, denn wenn man dasselbe innerhalb einer Kältemischung wiederholt absaugt, so erhält man schliefslich neben festem ein flüssiges Dibrombenzol, welches auch in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis nicht mehr erstarrt (1). Als Unterschied der beiden Dibrombenzole ist horvorzuheben, dafs das Dibrombenzol von Meyer und Stüber sich in rauchender Salpetersäure erst beim Erwärmen löst und dabei ein sogleich festes, bei 60 bis 61° schmelzendes Mononitroderivat liefert, während das Riese'sche sich in rauchender Salpetersäure unter starker spontaner Erwärmung löst und neben einem Oel ein bei 58° schmelzendes Nitroderivat liefert. Die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole ergiebt sich namentlich aus der von P. Groth und C. Bodewig ausgeführten krystallographischen Untersuchung der aus beiden dargestellten Dibromnitrobenzole. Das *Dibromnitrobenzol* von Meyer und Stüber (Schmelzp. 60 bis 61°) krystallisirt triklin. Axenverhältnifs : a (Brachydiag.) : b (Makrod.) : c = 0·8870 : 1 : 1·6960. Winkel der drei Axenebenen : A = 66°32′, B = 97°12′, C = 89°1′. Winkel der Axen : α = 66°28′, β = 97°25′, γ = 92°4′. Die Krystalle sind vierseitige, fast rechtwinkelige kleine Prismen. Die Flächen $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P$ sind vorherrschend. Sehr schmal treten auf $\infty,'P . \infty P,'$ und selten P'. Es ist der Winkel von $\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$ = 90°59′; $\infty\bar{P}\infty : \infty,'P$ = 136°30′; $\infty,'\breve{P}\infty : \infty,'P$ = 134°15′; $\infty P\infty : \infty P,'$ = 135′43°; $\infty\breve{P}\infty : \infty P,'$ = 133°18′; $\infty\bar{P}\infty : 0P$ = 97°12′; $\infty\breve{P}\infty : 0P$ = 66°32′; $P' : \infty\bar{P}\infty$ = 130°57′; $P' : \infty\breve{P}\infty$ = 101°23′ appr.; $P' : 0P$ = 130°13′. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die Polarisationsrichtungen stehen auf allen verticalen Flächen geneigt gegen die Axe c. Das *Dibromnitrobenzol* von Riese (Schmelzp. 58°) krystallisirt monoklin und bildet tafelförmige Krystalle der Comb. $0P . \infty P . \infty P\infty$. Die matten Flächen gestatteten nur approximative Messungen, welche ergaben : $\infty P : \infty P$ = 59°0′; $0P : \infty P\infty$ = 101°29′; $0P : \infty P$ =

(1) Jahresber. f. 1872, 354.

95°15′. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; durch eine Spaltungsplatte nach ∞P∞ sind beide Axen, einen scheinbaren Winkel von ca. 80° bildend, sichtbar. Spaltbarkeit nach ∞P∞ vollkommen, nach (∞P∞) deutlich.

C. Wurster und E. Nölting (1) haben das von Mayer (2) und von Körner (3) beschriebene *Tetrabrombenzol* vom Schmelzp. 98·5° dargestellt durch Ueberführen von Tribromanilin (aus Anilin und Bromwasser) in das Diazoperbromid und Zersetzen desselben mit absolutem Alkohol. Dabei entsteht noch das von Stüber (4) beschriebene Tribrombenzol, von dem man das Tetrabrombenzol durch Fractioniren und Umkrystallisiren trennt. Dasselbe Tetrabrombenzol entsteht auch bei Behandlung des bei 117° schmelzenden Tetrabromanilins (5) mit Salpetrigäther. Es enthält wahrscheinlich die Bromatome an den Plätzen 1, 2, 4, 6.

Ad. Baeyer (6) machte Mittheilung über *Nitrosobenzol* $C_6H_5(NO)$. Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol im Verhältnifs von je 1 Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung farbloser Krystalle (wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür) grün und nimmt einen senfölartigen Geruch an. Durch Ueberdestilliren der abfiltrirten Lösung mit Wasserdampf erhält man eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz nicht isolirt werden kann, weil ein Theil mit dem Benzol überdestillirt, während der Rest sich zu zersetzen scheint. Die grüne Flüssigkeit liefert mit Zinn und Salzsäure Anilin und beim Kochen mit essigs. Anilin reichliche Mengen von Azobenzol, woraus mit grofser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dafs darin Nitrosobenzol enthalten ist, das nach folgender Gleichung entstanden sein kann :



$$Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = Hg(C_6H_5)Br + C_6H_5(NO).$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1564. — (2) Jahresber. f. 1866, 558. — (3) Jahresber. f. 1866, 578. — (4) Jahresber. f. 1871, 447. — (5) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1688.

Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch der Flüssigkeit nicht. Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper unter gelbrother, concentrirte Schwefelsäure unter intensiv rothvioletter Färbung. Daſs bei der Bildung des Nitrosobenzols das als Lösungsmittel dienende Benzol sich nicht an der Reaction betheiligt, wurde dadurch constatirt, daſs die beschriebenen Versuche eben so bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verlaufen. Auch das Brom ist unwesentlich, da NOCl auf Quecksilberdiphenyl genau eben so einwirkt. Zu diesem Versuche eignet sich die Verbindung $SnCl_4 + 2 NOCl$ (1) vorzüglich. Sie löst sich unzersetzt in geringer Menge in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Um damit Nitrosobenzol darzustellen, giebt man eine Auflösung desselben zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, bis ein weiterer Zusatz die entstandene grüne Farbe in braun umändert. Die Wirkung ist glatter als die des NOBr, indessen geht dabei ein Theil des Quecksilberphenyls verloren, da das Zinnchlorid ebenfalls darauf einwirkt.

Die Frage nach der *Constitution des Dinitrobenzols vom Schmelzp. 86⁰* hat mehrere hierauf bezügliche Untersuchungen veranlaſst. Die von H. Salkowski (2), C. Wurster (3), H. Salkowski und G. Rehs (4), C. Wurster und U. Grubenmann (5), C. Wurster und G. Ambühl (6) gewonnenen Resultate weisen darauf hin, daſs das seither als 1, 4 Derivat betrachtete Dinitrobenzol als 1,3 Derivat aufzufassen ist. Es wurden die nachgenannten Verbindungen in der gegebenen Reihenfolge in einander übergeführt durch Reactionen, welche in dem in Klammern Beigefügten angedeutet sind :

(1) Jahresber. f. 1863, 165. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 42, 378 u. 588. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 148. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 370. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 416. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 213.

I. Salkowski.

Nichtflüchtiges Nitrophenol,
Nitroanisol (Nitrophenolsilber u. CH_3J),
Amidoanisol (Sn und HCl),
Diazoanisolperbromid,
Bromanisol (Destillation mit Kalk) (1),
Cresolmethyläther (Na und CH_3J),
Anissäure (Eisessig und $K_2Cr_2O_7$).

II. Wurster.

Dinitrotoluol $C_6H_3\begin{cases}NO_2 [1]\\ NO_2 [3]\\ CH_3 [6]\end{cases}$,
Dinitrobenzoësäure (Oxydation mit HNO_3),
Phenylendiamin, Schmelzp. 63° (Sn und HCl) (2).

III. Salkowski und Rehs.

β-Dinitrophenol,
β-Dinitroanisol (Silbersalz u. CH_3J),
β-Dinitranilin (Erhitzen mit NH_3),
Dinitrobenzol, Schmelzp. 86° (Alkohol u. N_2O_3).

IV. Wurster und Grubenmann.

Bromnitrobenzol, Schmelzp. 56°,
Bromanilin (Sn und HCl),
Brombenzolperbromid,
Dibrombenzol, Siedep. 214 bis 220°.

I. Da das nichtflüchtige Nitrophenol dieselbe Stellung wie die Anissäure, d. h. 1, 4 besitzt, ersterem aber das Nitranilin vom Schmelzp. 146° entspricht, so kann das Dinitrobenzol, das durch Reduction das bei 108° schmelzende Nitranilin liefert, kein 1, 4 Derivat sein. Dasselbe Resultat ergiebt sich auch daraus, daſs das α-Dinitrophenol (3), dessen Zusammenhang mit Dinitrobenzol auſser Zweifel steht, aus beiden Nitrophenolen durch Nitrirung entsteht. — II. Das Dinitrotoluol entsteht sowohl durch weiteres Nitriren von Paranitrotoluol als Orthonitrotoluol; seine Constitution ist demnach $C_6H_3\begin{cases}CH_3[1]\\ NO_2[2]\\ NO_2[4]\end{cases}$ oder, was dasselbe ist $C_6H_3\begin{cases}NO_2[1]\\ NO_2[3]\\ CH_3[6]\end{cases}$ Daraus entsteht nun dasselbe Phenylendiamin, welches man bei Reduction des Dinitrobenzols erhält. — III. Da es nur *ein* Dinitrophenol mit 1, 4 Stellung der Nitrogruppen geben kann, so müſste, wenn das aus α-Dinitrophenol darstellbare Dinitrobenzol 1, 4 wäre, das β-Dinitrophenol (4) die Nitrogruppen in einer anderen gegenseitigen Stellung enthalten und folglich ein anderes Dinitrobenzol geben. Nun entsteht aus β-Dinitrophenol das-

(1) Auch das durch Bromiren von Anisol erhaltene Bromanisol liefert nach diesem Verfahren Anissäure, wobei jedoch noch eine isomere Säure zu entstehen scheint. — (2) Dabei spaltet sich CO_2 ab. — (3) Jahresber. f. 1872, 399 — (4) Daselbst.

selbe Dinitrobenzol wie aus α-Dinitrophenol, und kann demnach das Dinitrobenzol kein 1, 4 Derivat sein. Aus der 1, 3 Stellung der gewöhnlichen (Meta)Amidobenzoësäure folgt, dafs das Griefs'sche (1) Phenylendiamin und damit auch das flüchtige Nitrophenol die 1, 2 Stellung besitzt. Da dieses nun beim weiteren Nitriren zwei verschiedene Dinitrophenole giebt, welche beide in dasselbe Dinitrobenzol überführbar sind, so mufs die gegenseitige Lage der Nitrogruppen 1, 3 sein. — IV. Das Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° entsteht nach Griefs (2) aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom und das aus diesem Bromnitrobenzol entstehende Dibrombenzol wurde von Wurster (3) in Metabrombenzoësäure und Isophtalsäure übergeführt. — V. Wurster und Ambühl haben ferner nachgewiesen, dafs bei Destillation der Diamidobenzoësäure aus Dinitrobenzoësäure vom Schmelzp. 202° (4) mit Baryt dasselbe bei 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht, welches Wurster (s. o.) aus der bei 179° schmelzenden Dinitrobenzoësäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt. Es liefern also zwei verschiedene Dinitrobenzoësäuren dasselbe Phenylendiamin vom Schmelzp. 63° und kann dieses daher nicht der Parareihe angehören und somit auch nicht das Dinitrobenzol, aus dem es entsteht.

A. Rinne und Th. Zincke (5) fanden, dafs beim Eingiefsen (6) von Benzol in eine Mischung gleicher Volume von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und kurzem Kochen der Mischung neben dem schon lange bekannten Metadinitrobenzol (früher Paradinitrobenzol) auch *Orthodinitrobenzol* vom Schmelzp. 117 bis 118° und *Paradinitrobenzol* vom Schmelzp. 171 bis 172° entsteht. Beim Umkrystallisiren des gewaschenen und abgeprefsten rohen Nitroproductes aus Alkohol scheidet sich zuerst die Hauptmenge des Metadinitrobenzols aus. Bleiben die Mutterlaugen einige Zeit stehen, so setzen sich bald krystallinische

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1867, 609. — (3) Jahresber. f. 1873, 354. — (4) Vgl. diesen Bericht: Säuren, aromatische. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 869 u. 1372. — (6) Dabei wurde nicht gekühlt.

Krusten ab, aus denen man durch Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol, worin das Metadinitrobenzol leicht löslich ist, das Paradinitrobenzol rein erhält. Das danach noch vorhandene Orthodinitrobenzol reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure (gewöhnliche 25procentige Acet. concentr.). — Das *Orthodinitrobenzol* krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, meist undurchsichtigen Nadeln, aus verdünnter Essigsäure in gezackten, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehenden Nadeln, die häufig feder- oder fächerartig zusammenwachsen und dadurch gestreifte Blättchen bilden. Aus der Lösung in Alkohol, Benzol oder Chloroform kann es in gut ausgebildeten tafelförmigen Blättchen erhalten werden. Es schmilzt bei 117 bis 118° und sublimirt in höherer Temperatur in farrenkrautartig verzweigten Blättchen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst es sich weniger leicht als die Metaverbindung. In heifsem Wasser löst es sich in geringer Menge. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure liefert es das Griefs'sche (1) *Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$ vom Schmelzp. 99°. Bei Behandlung der Lösung in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff entsteht wenig *Nitranilin* vom Schmelzp. 70 bis 71° (2). Der bei Weitem gröfste Theil wird hierbei in einen Körper verwandelt, welcher in heifsem Wasser schwer löslich ist, daraus in gelblichen, über 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt und neben Stickstoff noch Schwefel enthält. Das Nitranilin läfst sich leicht davon durch Lösen in heifsem Wasser und Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen trennen. — Das *Paradinitrobenzol* krystallisirt aus heifsem Alkohol bei langsamem Erkalten in fast farblosen, fächerförmig aneinander gereihten grofsen Nadeln, bei raschem Erkalten in kleineren glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 171 bis 172° und sublimirt leicht in farblosen glänzenden Nadeln. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heifsem bedeutend leichter. In Aether, Benzol

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1872, 687. Das aus Orthobromnitrobenzol dargestellte *Nitranilin* schmilzt nach Rinne und Zincke nicht bei 66°, wie früher angegeben wurde, sondern bei 71°.

und Chloroform löst es sich ziemlich leicht, fast nicht in Wasser. Bei Behandlung mit Schwefelammonium liefert es ohne Nebenproducte *Nitranilin* (1) vom Schmelzp. 146°, bei Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 140° schmelzende *Phenylendiamin* (2).

Nach A. Engelbrecht (3) entstehen beim Nitriren von krystallisirtem Parachlortoluol zwei *Nitroparachlortoluole*, von denen das eine bei 8 bis 9°, das andere bei 34 bis 35° zu schmelzen scheint.

Nach E. A. Grete (4) giebt *Metabromtoluol* vom Siedepunkt 183·5° (Orthobromtoluol nach Wroblevsky) bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Product, das gegen — 7° Krystalle absetzt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 103 bis 104° schmelzen. Sie scheinen keine Mononitroverbindung zu sein und scheinen auch keine mit Wasserdampf flüchtige Amidoverbindung zu geben. Das Gemisch der Nitroverbindungen gab ein mit Wasserdampf flüchtiges und flüssiges *Metabromtoluidin* (5). — Aus diesen Angaben schliefst E. Wroblevsky (6), unter Hinweis auf Seine (7) früheren Versuche, dafs das von Grete benutzte Metabromtoluol wahrscheinlich Dibromtoluol enthalten habe.

Nach A. Kekulé (8) kann aus Orthotoluidin (9) mit grofser Leichtigkeit *Orthojodtoluol* (10) erhalten werden, das bei 205 bis 205·5° siedet (211°, wenn der ganze Quecksilberfaden in Dampf). Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht die bei 156 bis 157° schmelzende *Orthojodbenzoësäure*, die beim Schmel-

(1) Jahresber. f. 1854, 401; f. 1855, 542; f. 1860, 349; f. 1863, 421. — (2) Jahresber. f. 1863, 422. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 797. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 795.— (5) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1063. — (7) Jahresber. f. 1870, 528. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1007. — (9) Das Orthotoluidin war nach der von Schad (Jahresber. f. 1873, 708) angegebenen Methode gereinigt. — (10) Das von Körner (Jahresber. f. 1869, 679) aus nitrirtem festem Bromtoluol dargestellte Orthojodtoluol ist wohl ein Gemenge, da nach Wroblevsky (Jahresber. f. 1870, 527) beim Nitriren von festem Bromtoluol zwei isomere Nitroderivate entstehen. Ueber Orthojodtoluol vgl. ferner: Jahresber. f. 1872, 363.

zen mit Kali Salicylsäure erzeugt. Aus diesem Jodtoluol kann zwar nicht, oder wenigstens nicht vortheilhaft, durch die von Kekulé (1) angegebene synthetische Methode, aber doch nach der Methode von Wurtz (2) *Orthotoluylsäure* vom Schmelzpunkt 102·5° erhalten werden.

C. Wurster (3) hat *Dinitrotoluol* durch Oxydation mit Salpetersäure (4) in die von Tiemann und Judson (5) beschriebene *Dinitrobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 179° übergeführt und daraus durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure *Phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 63° dargestellt (6). Bei der Amidirung der Dinitrobenzoësäure spaltet sich gleichzeitig CO_2 ab.

Th. Zincke (7) theilte eine in Gemeinschaft mit Weber ausgeführte Untersuchung mit über die *beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser entstehenden Producte* (8). Bei dieser Reaction entsteht zunächst das Chlorid C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2Cl, das durch Verlust von HCl in den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ oder durch weitere Einwirkung von Benzylchlorid in das Chlorid $C_{21}H_{19}Cl$ übergehen kann. Letzteres zeigt dann seinerseits wieder dieselben Reactionserscheinungen. Durch Einwirkung des Wassers auf die Chloride entstehen dann die zugehörigen Alkohole und Aether. Bei Destillation des durch einen Wasserdampfstrom von unzersetztem Benzylchlorid befreiten Rohproductes unter gewöhnlichem Luftdruck treten hauptsächlich Salzsäure, Wasser, Benzylchlorid, *Benzyltoluol* und harzige oder dickflüssige Kohlenwasserstoffe auf, welche bei weiterer Erhitzung *Anthracen* und Toluol neben geringen Mengen anderer Substanzen geben. In dem Rohproduct selbst ist kein Anthracen und kein Benzyltoluol enthalten; beide werden erst bei der Destillation gebildet.

(1) Jahresber. f. 1866, 340. — (2) Jahresber. f. 1869, 552. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 148. — (4) Wurster bewirkte die Oxydation des Dinitrotoluols durch mehrstündiges Erhitzen von höchstens 1 g Dinitrotoluol mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. — (5) Jahresber. f. 1870, 688. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 378. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 276. — (8) Jahresber. f. 1866, 592; f. 1872, 425.

Bei Destillation des Rohproductes im Vacuum ist die Zersetzung des Chlorides $C_{14}H_{13}Cl$ weniger energisch. Die Salzsäureentwickelung ist geringer; Wasser, Benzylchlorid und Benzyltoluol, sowie die harzigen Kohlenwasserstoffe werden reichlich gebildet. Letztere erhält man als colophoniumartige Massen, welche unter 100° schmelzen, im Vacuum unzersetzt sieden, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sich aber sofort in Anthracen und Toluol spalten. Das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ siedet im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 204 bis 206° und liefert bei Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und einen Rückstand, der später Anthracen und Toluol giebt. In geringer Menge bildet sich noch bei Destillation des Rohproductes ein unter 20 bis 30 mm Druck bei 264 bis 267° siedender Kohlenwasserstoff, ein fester niedriger schmelzender Kohlenwasserstoff, *Bittermandelöl* und *Anthrachinon*. Das bei diesen Zersetzungen entstehende Benzyltoluol liefert bei Oxydation α-Benzoylbenzoësäure und in kleiner Menge eine zweite Säure, welche β-Benzoylbenzoësäure (1) zu sein scheint.

E. Weber und Th. Zincke (2) untersuchten die bei Einwirkung von *Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol* neben Benzyltoluol (3) entstehenden Producte. Diese bestehen im Wesentlichen aus mehrfach benzylirten Toluolen oder diesen Körpern nahestehenden Kohlenwasserstoffen; in kleinerer Menge enthalten sie noch *Anthracen* und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche höchst wahrscheinlich mit dem Toluol in keiner Beziehung stehen, sondern sich nur aus dem Benzylchlorid bilden. Das Rohproduct, wie es aus dem Reactionsgemisch nach dem Abdestilliren der Benzyltoluole erhalten wird, ist ein dickes bräunliches Oel von schwachem Geruch, das bei etwa 320° zu sieden beginnt und bis gegen 500° unter Hinterlassung eines geringen theerigen Rückstandes überdestillirt werden kann. Die Trennung der Producte geschah durch fractionirte Destilla-

(1) Jahresber. f. 1873, 639. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1153. — (3) Jahresber. f. 1871, 437.

tion. Aus den zwischen 320 und 380° siedenden Fractionen schied sich Anthracen aus und das von diesem abgegossene flüssige Product bestand hauptsächlich aus Benzyltoluol. Von 380 bis 420° ging die Hauptmenge des Materials als dickflüssiges Oel über. Oberhalb 420° destillirte nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge, von welcher die letzten Antheile breiförmig erstarrten. Aus der Fraction 380 bis 420° liefs sich leicht und in grofser Menge ein bei 392 bis 396° siedender Körper abscheiden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}$ entsprach. Derselbe bildete eine schwach aromatisch riechende, ölige, fluorescirende Flüssigkeit von 1·049 spec. Gew. und färbte sich am Licht dunkler. Durch starkes Abkühlen liefs sich nichts Festes abscheiden. Bei einem Drucke von 30 bis 40 mm lag der Siedepunkt bei etwa 280 bis 285°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol war die Substanz leicht löslich. Mit Pikrinsäure verband sie sich nicht. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstanden harzige, nicht zu reinigende Nitroproducte. Beim Durchleiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr trat Spaltung ein in Wasserstoff, Toluol, Anthracen und einen mit letzterem isomeren Kohlenwasserstoff. Der Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ besteht aus mindestens zwei, wahrscheinlich aber aus drei isomeren Modificationen, insofern bei Oxydation daraus drei verschiedene Säuren erhalten wurden. Zwei derselben besitzen die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_4$, sind also als isomere Dibenzoylbenzoësäuren $(C_6H_5\text{-}CO)_2C_6H_3\text{-}CO_2H$ oder als Säuren von der Formel $C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$ aufzufassen, die dritte entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ und ist vielleicht $C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_3(CO_2H)_2$ oder $CO_2H\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2H$; sie ist entweder aus einer der ersteren Säuren durch Wegoxydation von C_6H_5 entstanden, oder leitet sich von einem besonderen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ ab. Letztere Säure schmilzt nicht und bildet ein leicht lösliches Baryumsalz. Die als *α-Dibenzoylbenzoësäure* bezeichnete Säure $C_{21}H_{14}O_4$ ist harzartig, schmilzt bei 80 bis 82° und liefert nur schlecht charakterisirte, unkrystallisirbare, zum Theil harzige Derivate. Die *β-Dibenzoylbenzoësäure* krystallisirt in kleinen Nädelchen, welche bei 210 bis 212° schmelzen, ist in Wasser

fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Ihre Verbindungen sind fast alle schwer löslich. Der *Aethyläther* krystallisirt in weifsen Nadeln, die bei 106·5 bis 107° schmelzen. Bei trockener Destillation des Baryumsalzes der *α*-Säure trat tiefergehende Zersetzung ein und beim Schmelzen der *α*-Säure mit Kali trat der Geruch nach Diphenyl auf, es entstand viel Benzoësäure und in geringer Menge eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, welche wie die oben erwähnte Säure von gleicher Zusammensetzung unschmelzbar, aber nicht damit identisch ist. Neben den erwähnten Säuren entstehen bei Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ in beträchtlicher Menge Ketone und ferner Kohlensäure, Essigsäure und Benzoësäure. Die Ketone konnten nicht von einander getrennt werden. Nach gehöriger Reinigung wurde eine zähe honiggelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$ erhalten. Dieses Product war in Alkohol und Aether leicht löslich und destillirte bei 30 bis 40 mm Druck zwischen 300 und 305°. Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck trat tief gehende Zersetzung ein, wobei neben kleinen Mengen von Wasser, Toluol, Bittermandelöl und *Anthrachinon* eine grofse Menge von Anthracen und ein mit diesem isomerer Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ entstand. Letzterer ist identisch mit dem aus dem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ beim Erhitzen sich bildenden. Er ist in Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Anthracen und kann hierdurch von diesem getrennt werden. Er bildet kleine glänzende Blättchen von gelblicher Farbe, welche bei 133·5° bis 134·5° schmelzen und sich nur schwierig sublimiren lassen. Bei Behandlung der Lösung in heifser Essigsäure mit Chromsäure wird er glatt und ohne Nebenproducte in ein Chinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt, das aus Alkohol oder Essigsäure in langen, weifsen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon schmilzt bei 211 bis 212°, giebt bei stärkerem Erhitzen kaum ein Sublimat, ist in concentrirter Schwefelsäure löslicher als das Anthrachinon und liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat und wenig Wasser eine blaue Masse. — Die oberhalb 420° siedenden Antheile des Rohproductes enthalten Kohlenwasserstoffe $n(C_7H_6)$, die nicht unzersetzt flüchtig

sind und beim Erhitzen Anthracen und Toluol liefern. Auch das in den ersten Fractionen enthaltene Anthracen entsteht aus einem solchen Kohlenwasserstoff. Diese bilden sich aus nC_7H_7Cl durch Austritt von nHCl.

P. Jannasch (1) machte weitere Mittheilungen über das *Paradimethylbenzol (Paraxylol)* $C_6H_4(CH_3)_2$ (2). Bei der Darstellung desselben durch Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol vom Schmelzp. 28·5° und Methyljodid ist Aether als Verdünnungsmittel zu vermeiden, da unter diesen Umständen die Reaction äufserst heftig und die Ausbeute sehr gering ist. In Benzollösung dagegen tritt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur ein, vollendet sich aber dann in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit, weshalb es gut ist, nicht mehr als 50 g Bromtoluol auf einmal zu methyliren. Die Ausbeute beträgt nie über $^1/_5$ des angewandten Bromtoluols; es entsteht ziemlich viel Ditolyl dabei. Das reine Paraxylol schmilzt bei 15° und siedet bei 136 bis 137°. Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure vom Schmelzp. 173°. Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bilden sich die bereits von Glinzer und Fittig (3) beschriebenen zwei *Dinitroparaxylole* $C_8H_8(NO_2)_2$ vom Schmelzp. 93 und 125°. Dabei entsteht nach Jannasch jedoch sogleich ein festes Product, während Glinzer und Fittig ein Oel erhielten, aus dem erst später die Dinitroverbindungen auskrystallisirten. Zur Darstellung von *Monobromparaxylol* C_8H_9Br versetzt man Paraxylol unter guter Abkühlung tropfenweise mit Brom, kocht das gewaschene Product mit alkoholischem Schwefelkalium und rectificirt. Es siedet bei 199·5 bis 200·5° und erstarrt beim Abkühlen zu glänzenden Blättern oder Tafeln, die bei 10° schmelzen. Bei Oxydation desselben mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht nach P. Jannasch und A. Dieckmann (4) die bei 203·5 bis 204° schmelzende *Parabromtoluylsäure* (5). Besondere Ver-

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 79. — (2) Jahresber. f. 1865, 537; f. 1871, 458. — (3) Jahresber. f. 1865, 537. — (4) Ann. Chem. Pharm. **171**, 83. — (5) Dieser Bericht : Säuren, aromatische.

suche ergaben, dafs daneben keine isomere Säure entstand, wodurch das beschriebene Bromparaxylol sich als ein einheitliches Product charakterisirt. Beim Nitriren das Bromparaxylols entsteht eine Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle ausscheiden. Durch Abpressen und Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln.

C. Engler und H. Bethge (1) haben das *Bromäthylbenzol (Phenylbromäthyl)* C_6H_5-CHBr-CH_3 dargestellt durch Einleiten von Bromwasserstoff in kalt gehaltenen Acetophenonalkohol (2), dem zur Aufnahme des bei der Reaction gebildeten Wassers etwas geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt war. Das durch Schütteln mit Wasser von überschüssiger Bromwasserstoffsäure befreite Product ist eine braungelb gefärbte Flüssigkeit, die sich nicht ohne erhebliche Zersetzung destilliren läfst, an der Luft raucht und sich allmählich dunkler färbt. Es ist identisch mit dem Bromäthylbenzol, welches Radziszewsky (3) durch Versetzen von auf 140 bis 150° erhitztem Aethylbenzol mit Brom und Berthelot (4) durch langsames Einleiten von Bromdämpfen in siedendes Aethylbenzol erhielt. Durch vergleichende Versuche haben sich Engler und Bethge überzeugt, dafs bei letzterem Verfahren so gut wie kein Dibromstyrol entsteht, das bei Anwendung der ersteren Methode in bedeutenden Mengen auftritt, so dafs das Einleiten von Bromdämpfen zu empfehlen ist. Das aus Acetophenonalkohol und aus Aethylbenzol dargestellte Bromäthylbenzol lieferte bei Ersatz des Broms durch Hydroxyl wieder den secundären Aethylbenzolalkohol C_6H_5-CH(OH)-CH_3. — Das *Chloräthylbenzol* C_6H_5-CHCl-CH_3, welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in kalt gehaltenen und mit Chlorcalcium versetzten Acetophenonalkohol erhält, läfst sich nach dem Waschen und Trocknen noch mit Vortheil durch Destillation reinigen. Es zersetzt sich dabei viel weniger als die Bromverbindung. Der zwischen 190

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1125. — (2) Jahresber. f. 1871, 462. — (3) Jahresber. f. 1873, 358. — (4) Jahresber. f. 1868, 377.

und 200° übergehende Theil ist eine anfangs gelbe, nach einiger Zeit sich bräunende Flüssigkeit. Der Siedepunkt scheint bei 194° zu liegen. Es ist verschieden von dem von Fittig und Kiesow (1) durch Einwirkung von Chlor auf Aethylbenzol dargestellten Chloräthylbenzol. Das aus Acetophenonalkohol dargestellte Bromid und Chlorid liefert bei Behandlung mit Natrium das Diphenyldimethyläthan $(C_6H_5)_2C_2H_2(CH_3)_2$ (2).

Br. Radziszewski (3) hat nachgewiesen, dafs dem *Phenylbromäthyl* (4) die Formel C_6H_5-CHBr-CH_3 zukommt, insofern es bei Verseifung des daraus mittelst essigs. Silber dargestellten Aethers den von Emmerling und Engler (5) beschriebenen secundären Aethylbenzolalkohol (6) liefert (s. o.). Beim Erhitzen von Phenylbromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium entsteht *Styrol*, *Metastyrol* und neben anderen nicht näher untersuchten Producten eine kleine Menge eines Nitrils, das mit Aetzkali eine flüssige Säure liefert.

G. Pisati und E. Paternò (7) haben für verschiedene Temperaturen das spec. Gew. des durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk dargestellten *Cumols* bestimmt. Es ist bei 0° = 0·87976, bei 25° = 0·85870, bei 50° = 0·83756, bei 75° = 0·81585, bei 100° = 0·79324.

E. Wroblevsky (8) erhielt *Metaäthyltoluol* $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ durch zweitägiges Kochen einer ätherischen Lösung von Aethylbromid und Metabromtoluol (9) (aus gebromtem Paratoluidin) mit Natrium. Das schliefslich über Natrium rectificirte Metaäthyltoluol ist eine farblose, bei 158 bis 159° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·869 bei 20°. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es Isophtalsäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäure entstehen zwei *Metaäthyltoluolsulfosäuren*. Das Baryumsalz $(C_9H_{11}.SO_3)_2Ba + 6 H_2O$ der α-Säure ist in Wasser

(1) Jahresber. f. 1869, 418. — (2) Dieser Bericht S. 485. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 140. — (4) Jahresber. f. 1873, 358. — (5) Jahresber. f. 1871, 462. — (6) Dieser Bericht s. Alkohole, aromatische. — (7) Gazz. chim. ital. 1873, 551. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1680. — (9) Jahresber. f. 1872, 364.

schwer löslich und bildet große, gut ausgebildete Krystalle. Das Baryumsalz der β-Säure ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen.

P. Jannasch und A. Dieckmann (1) stellten das *Paraäthyltoluol* $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ (2) in reinem Zustande dar durch Behandlung eines mit Benzol (3) verdünnten Gemenges von Parabromtoluol und Aethyljodid mit Natrium. Zersetzt man mehr wie 28 bis 30 g Parabromtoluol, so wird dadurch die Ausbeute verhältnifsmäfsig sehr verringert. Das durch wiederholte Rectification gereinigte Paraäthyltoluol siedet bei 161 bis 162° und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Bei Oxydation mit Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure. Jannasch und Dieckmann überzeugten sich, dafs aus Ihrem Präparat hierbei neben Paratoluylsäure keine isomere Säure entstand. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte liefert das Aethyltoluol zwei isomere *Dinitroparaäthyltoluole* $C_9H_{10}(NO_2)_2$, von denen sich das eine aus dem zuerst entstehenden Oel, beim Trocknen desselben über Schwefelsäure, in klaren monoklinen Säulen oder grofsen Tafeln ausscheidet, während das andere ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel bildet. Das feste Dinitroparaäthyltoluol ist leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem und scheidet sich daraus bei langsamer Krystallisation in sehr grofsen rhomboëderähnlichen, bei 52° schmelzenden Krystallen aus. Beide Dinitroverbindungen geben bei weiterer Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure dasselbe *Trinitroparaäthyltoluol* $C_9H_9(NO_2)_3$, ohne dafs den aus der einen oder der anderen Verbindung erhaltenen Krystallen ein Oel beigemengt wäre, das immer entsteht, wenn man den Kohlenwasserstoff direct mit dem Säuregemisch behandelt. Man verwendet daher zur Darstellung des Trinitroäthyltoluols am Besten eine der Dinitroverbindungen, resp. deren Gemenge. Die Trinitroverbindung schmilzt bei 92°, ist in kaltem Alkohol schwer lös-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1513. — (2) Jahresber. f. 1865, 538. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 387.

lich, weit leichter in kochendem und krystallisirt daraus in kurzen harten, sternförmig gruppirten Prismen.

A. Ladenburg (1) hat nachgewiesen, dafs die drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des *Mesitylens* symmetrisch liegen. Dinitromesitylen wurde mit Schwefelammonium in das von Maule (2) entdeckte *Nitromesidin* $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(NH_2)$ übergeführt. Letzteres schmilzt bei 72 bis 73° und krystallisirt in grofsen gelben dicken Prismen, wenn man die geschmolzene Verbindung langsam erkalten läfst. Bei Einwirkung von Acetylchlorid liefert es *Nitroacetylmesidin* und zwar entsteht unter Salzsäureentwicklung mehr davon als der Gleichung :



$$2\,C_9H_{10}(NH_2)(NO_2) + C_2H_3OCl = C_9H_{10}(NHC_2H_3O)NO_2 + C_9H_{10}(NH_2)(NO_2), HCl$$

entspricht. Allerdings wird salzs. Nitromesidin gebildet, aber verhältnifsmäfsig wenig und dieses wird dem Rohproduct durch warmes Wasser entzogen. Das Nitroacetylmesidin bildet kaum gefärbte seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 188° und destillirt unzersetzt. In warmem, selbst verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch rauchende Salpetersäure oder besser durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure läfst es sich in *Dinitroacetylmesidin* $C_6(CH_3)_3(NHC_2H_3O)(NO_2)_2$ überführen. Letzteres krystallisirt aus heifsem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in glänzenden weifsen Nadeln, die bei 275° schmelzen. Das daraus durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entstehende *Dinitromesidin* $C_6(CH_3)_3(NH_2)(NO_2)_2$ schmilzt bei 190 bis 192° und ist identisch mit dem von Fittig (3) durch Reduction von Trinitromesitylen erhaltenen. Beim Uebergiefsen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, erwärmt es sich sehr stark, so dafs man diesen nur allmählich zusetzen darf und die Reaction durch Kühlen mäfsigen mufs. Das entstehende, durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren gereinigte *Dinitromesitylen* $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$ bildet fast farblose

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1133. — (2) Jahresber. f. 1849, 402. — (3) Jahresber. f. 1866, 609.

glänzende Nadeln, schmilzt bei 86° und ist identisch mit dem von Hofmann (1) entdeckten Dinitromesitylen. — Bei der Darstellung von *Mononitromesitylen* nach den Angaben von Fittig und Storer (2) erhält man nur geringe Ausbeute. Gröſsere Mengen lassen sich gewinnen durch Destillation des bei Verdunstung der letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Dinitromesitylens hinterbleibenden Oeles mit Wasserdampf. Dasselbe Nitromesitylen erhält man auch durch Ueberführung von Dinitromesitylen in Nitromesidin und Behandlung des letzteren mit salpetriger Säure und Alkohol. Es schmilzt bei 42° und siedet bei 255°. Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure liefert es *Amidomesitylen*, das bei 226 bis 227° siedet und bei — 15° nicht erstarrt. Das *Platinchloriddoppelsalz* $(C_9H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$ ist in heiſsem Wasser kaum löslich. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt es in Nadeln mit goldgelbem Schimmer. Das aus der Base durch Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Eisessig dargestellte *Acetylamidomesitylen* $C_9H_{11}(NHC_2H_3O)$ schmilzt bei 213 bis 214° und sublimirt unzersetzt in Nadeln. Es löst sich in Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Trägt man es jedoch in nicht zu concentrirte rauchende Salpetersäure ein und versetzt darauf mit Wasser, so scheidet sich nach und nach *Nitroacetylmesidin* aus, das aus Alkohol in weiſsen, bei 186 bis 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt und identisch ist mit dem oben erwähnten, aus Nitromesidin durch Acetylirung gewonnenen Nitroacetylmesidin. Es liefert wie dieses beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das *Nitromesidin* vom Schmelzp. 74°. — Daraus ergiebt sich, daſs die drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (3).

(1) Jahresber. f. 1849, 445; f. 1865, 482; f. 1866, 608. — (2) Jahresber. f. 1867, 403. — (3) Seien a und b die zwei durch NO_2 vertretenen Wasserstoffatome in dem direct dargestellten Dinitromesitylen, werde die in b stehende NO_2-Gruppe durch Behandlung mit H_2S reducirt, so enthält das daraus gewonnene Dinitroamido- und Dinitromesitylen die zwei NO_2Gruppen bei a und c. Die Identität der zwei Nitromesitylene beweist die Gleichwerthigkeit der

R. Fittig (1) hat vergeblich versucht, *Allylbenzol* (2) durch Behandlung eines Gemenges von Allylbromid und Monobrombenzol mit Natrium oder Silber darzustellen.

Leitet man, nach Br. Radziszewski (3), Bromdampf in auf 150 bis 160° erhitztes Normalpropylbenzol, so entsteht *Phenylbrompropyl* (4), das sich beim Kochen in Bromwasserstoff und *Allylbenzol* $C_6H_5(C_3H_5)$ (5) zersetzt. Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, siedet unter 728 mm Druck bei 164·5 bis 165·5° und besitzt bei 16° ein spec. Gew. = 0·924. Dampfdichte = 4·01. Das *Allylbenzoldibromid* $C_6H_5(C_3H_5Br_2)$, welches man durch Eintröpfeln der berechneten Menge von Brom in das mit Chloroform verdünnte Allylbenzol erhält, krystallisirt aus Alkohol in langen weifsen seideglänzenden Nadeln, die bei 65 bis 66° schmelzen. Diesen Körper erhält man auch durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Propylbenzol bei 160°. — Bei Einwirkung von Brom auf Propylbenzol entstehen noch höher siedende Producte, von denen eines bei 220° siedet und die Zusammensetzung $C_6H_5(C_3H_6Br)$ zu besitzeu scheint.

Das von A. C. Oudemans jun. (6) durch trockene Destillation von podocarpins. Calcium dargestellte *Carpen* C_9H_{14} (6) ist ein dünnflüssiges, bei 155 bis 157° siedendes Liquidum, welches leichter als Wasser ist und einen an Terpentinöl und

Wasserstoffatome b und c. In der aus Dinitromesitylen dargestellten Mononitroverbindung steht demnach die NO_2-Gruppe bei a, würde sie in dem direct dargestellten bei b oder c stehen, so würde schon die oben nachgewiesene Identität beider Körper die Gleichheit der Wasserstoffatome a mit b, resp. a mit c feststellen. Steht nun aber auch in dem direct gewonnenen Nitromesitylen das NO_2 bei a, so wird das daraus dargestellte Nitromesidin die Amidogruppe in a, die Nitrogruppe in b oder c enthalten müssen. Da aber dieses Nitromesidin b a resp. c a identisch ist mit dem aus Dinitromesitylen gewonnenen a b, so folgt daraus die symmetrische Lage der Wasserstoffatome b resp. c mit a. — (1) Ann. Chem. Pharm. 172, 132. — (2) Jahresber. f. 1873, 359. — (3) Compt. rend. 78, 1153; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 143. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 358. — (5) Jahresber. f. 1873, 359. — (6) In der im Jahresber. f. 1873, 641 angeführten Abhandlung, die sich auch in J. pr. Chem. [2] 9, 385 findet. — (7) Jahresber. f. 1873, 427.

Styrol erinnernden Geruch besitzt. Es löst sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. An der Luft absorbirt es begierig Sauerstoff und geht in einen harzartigen amorphen Körper ($C_{18}H_{28}O_8$?) über. Versetzt man eine Lösung von Carpen (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff langsam mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom (1 Mol.), so entwickelt sich Bromwasserstoff und beim Verdunsten hinterbleibt *Monobromcarpen* $C_9H_{13}Br$ als syrupartige Flüssigkeit, das bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Das bei weiterer Einwirkung von Brom entstehende *Dibromcarpen* $C_9H_{12}Br_2$ zersetzt sich allmählich unter Bildung dunkel gefärbter Producte. Die Dämpfe der beiden Bromverbindungen greifen Nase und Augen sehr stark an. Aus näher geschilderten Versuchen schliefst Oudemans, dafs bei der Oxydation des Carpens mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure Terephtalsäure nicht entsteht; die geringe Menge des verbrauchten Materials gestattete jedoch nicht, über Bildung oder Nichtbildung anderer aromatischer Säuren zu entscheiden.

P. Jannasch (1) stellte *Durol* $C_6H_2(CH_3)_4$ (2) dar durch Behandlung von Dibromdimethylbenzol (aus käuflichem Xylol) mit Methyljodid und Natrium, wobei Benzol als Verdünnungsmittel verwandt wurde. Die Reaction vollendet sich leicht beim Erhitzen im Wasserbade und es entsteht dabei neben krystallisirendem Durol flüssiges Trimethylbenzol.

C. Engler und H. Bethge (3) haben *Monochlorbutylbenzol* C_6H_5-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3 erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf den von Schmidt und Fieberg (4) dargestellten Butylbenzolalkohol. Es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destilliren läfst.

B. Aronheim (5) theilte Seine (6) Untersuchung über die Synthese des *Phenylbutylens* ausführlicher mit. Er giebt jetzt dem Phenylbutylen die Formel C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_3 und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 692. — (2) Jahresber. f. 1870, 587. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1128. — (4) Jahresber. f. 1873, 495. — (5) Ann. Chem. Pharm. 171, 219. — (6) Jahresber. f. 1872, 371.

für die Bildung desselben unter Annahme molekularer Umlagerung die Gleichung :



$$C_6H_5\text{-}CH_2Cl + Na_2 + JCH_2\text{-}CH{=}CH_2 = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + NaCl + NaJ.$$

Bei Oxydation des *Phenylbutylenbromids* mit Salpetersäure entsteht die von Glaser (1) beschriebene *Phenylmonobrompropionsäure* $C_9H_9BrO_2$, jedoch ist das Gelingen der Reaction an die Erfüllung ganz bestimmter Bedingungen geknüpft.

Bezüglich der Untersuchung von F. Fittica (2) über das aus Normalpropylbromid und krystallisirtem Bromtoluol dargestellte *Cymol* wurde schon im vorigen Jahresbericht S. 364 referirt.

E. Paternò (3) empfiehlt zur Darstellung von *Cymol* (4), ein Gemenge von 780 g Campher, 100 g rothem Phosphor und 265 g Schwefelblumen zu erhitzen und nach dem Schmelzen der Masse bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung zu kochen. Die Identität des aus Campher erhaltenen und des aus Terpentinöl mittelst Schwefelsäure dargestellten Cymols (5) hat Paternò durch ein vergleichendes Studium der aus beiden dargestellten cymolsulfos. Salze nachgewiesen.

Nach A. Faust und J. Homeyer (6) ist das *Cynen* (7), welches Sie nach den Angaben von Gräbe (8) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Wurmsamenöl darstellten, identisch mit *Cymol*. Es besaſs den Siedep. 174 bis 176°, lieferte mit Salpetersäure Paratoluylsäure (Schmelzp. 178°) und mit rauchender Schwefelsäure Cymolsulfosäure, deren Baryumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ in fettglänzenden Schuppen krystallisirte.

C. R. A. Wright (9) sprach die Ansicht aus, daſs das von J. Riban (10) bei Behandlung von Terpentinöl mit Schwefel-

(1) Jahresber. f. 1867, 421. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 864. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 118. — (4) Jahresber. f. 1869, 422. — (5) Jahresber. f. 1873, 371. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1427. — (7) Jahresber. f. 1854, 590; f. 1868, 551. — (8) Jahresber. f. 1872, 370. — (9) Chem. Soc. J. [2] 11, 700. — (10) Jahresber. f. 1873, 370.

säure erhaltene *Cymol* in dem angewandten Terpentinöl schon präexistirt habe und nicht etwa aus demselben durch oxydirende Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sei. Wright erhielt nämlich bei vorsichtiger Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure nur eine sehr geringe Menge von schwefliger Säure, aber bei Destillation des Productes mit Wasserdampf und Fractioniren etwa 3 Proc. Cymol. Riban (1) giebt zu, dafs das rohe Terpentinöl möglicherweise Cymol enthalte. Er verwandte jedoch bei Seinen früheren Versuchen reines, bei 156 bis 160° siedendes Terpentinöl und erhielt daraus, trotzdem möglichst wenig Schwefelsäure angewandt wurde, 7 bis 8 Proc. Cymol. Riban führt ferner Versuche an, aus denen hervorgeht, dafs selbst in niederer Temperatur bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl bedeutende Mengen von schwefliger Säure auftreten und Cymol (7 bis 9 Proc.) gebildet wird. Er hält danach an Seiner früheren Folgerung fest, dafs das Terpentinöl bei Destillation mit Schwefelsäure Tereben und Cymol neben Schwefligsäureanhydrid und Wasser liefere, und dafs das Tereben schon in der Kälte mit Schwefelsäure unter Bildung von Cymol nach der Gleichung: $C_{10}H_{16} + H_2SO_4 = C_{10}H_{14} + SO_2 + 2H_2O$ reagirt (2). In einer späteren Abhandlung bestätigt Wright (3) die Resultate Riban's.

J. Guareschi (4) theilte Seine (5) Untersuchung über *Cymol* ausführlicher mit. Er giebt im Anschlufs hieran eine Zusammenstellung der auf die Cymole verschiedener Abstammung bezüglichen Literatur.

G. Pisati und E. Paternò (6) haben für *Cymole* verschiedener Abstammung den Siedepunkt, das spec. Gew. und das Drehungsvermögen bestimmt:

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 4. — (2) Vgl. die bestätigenden Versuche von Orlowsky: Jahresber. f. 1873, 373; bezüglich der von Orlowsky mitgetheilten Resultate betreffs der Ueberführung des Terpentinöls in Tereben und Cymol reclamirt Riban (Bull. soc. chim. [2] **21**, 3) die Priorität. — (3) Chem. News **29**, 41. — (4) Ann. Chem. Pharm. **171**, 146. — (5) Jahresber. f. 1872, 369; f. 1873, 368. — (6) Gazz. chim. ital. 1873, 551.

	Natürliches Cymol	Cymol aus Cuminol	Campher-cymol	Thymo-cymol
Siedep. unter 761·4 bis 761.6 mm Druck	175·1°	177·25°	176·55°	
Spec. Gew. bei 0°	0·87446	0·87227	0·87224	0·86542
25°	0·85457	0·85258	0·85237	—
50°	0·83459	0·82352	0·83251	—
75°	0·81409	0·81209	0·81230	—
100°	0·79307	0·79129	0·79122	0·78429.

Das Drehungsvermögen des natürlichen Cymols beträgt nach mehrmaliger Rectification über Natrium in einer 200 mm dicken Schicht für gelbes Licht 6°30′ nach rechts, das des Cymols aus Cuminol 6°28′ (Mittel aus 7°46′ und 5°11′). Nach diesen Bestimmungen sind die drei erstgenannten Cymole identisch; das verwandte Thymocymol war nicht ganz rein.

J. Riban (1) hat das *Isoterebenthen* $C_{10}H_{16}$ (2) durch zweistündiges Erhitzen von Terebenthen (αj = — 39·3°, aus französischem Terpentinöl) auf 300° dargestellt. Diese Temperatur mufs dabei genau eingehalten werden, da sich oberhalb 300° Cymol und Wasserstoff bildet, während unterhalb 300° das Terpentinöl zum Theil unverändert bleibt. Das durch fractionirte Destillation und wiederholte Rectification über Natrium gereinigte Isoterebenthen ist eine bei 173 bis 177° (corr.) siedende Flüssigkeit von orangeartigem Geruch und ist linksdrehend. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und verharzt. In einer Atmosphäre von Kohlensäure hält es sich unverändert, löst aber beträchtliche Mengen derselben. Das *Isoterebenthenmonochlorhydrat* $C_{10}H_{16}$, HCl, das man durch Sättigen des Isoterebenthens mit Chlorwasserstoff, Waschen mit verdünnter Sodalösung, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification im Vacuum erhält, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süfslichem, nicht campherartigem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter theilweiser Zersetzung bei 210°, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt. Bei 20 mm Druck siedet es fast unzersetzt bei

(1) Compt. rend. [illegible], 223; Bull. soc. chim. [2] [illegible], 245. — (2) Jahresber. f. 1858, 528.

110°. Es liefert weder beim Abkühlen, noch bei freiwilliger Verdunstung, noch bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure, noch bei Destillation im Vacuum einen festen Körper. Beim Kochen mit Wasser wird es leicht verseift. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge liefert es wieder Isoterebenthen. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Isoterebenthens oder des Monochlorhydrats entsteht *Isoterebenthendichlorhydrat* $C_{10}H_{16}$, 2 HCl. Dieses bildet weifse Krystallblättchen, schmilzt bei 49·5°, liefert beim Kochen mit wässerigem, etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol *Terpinol* und bleibt beim Kochen mit wässeriger Kalilauge unverändert. Das Isoterebenthendichlorhydrat giebt mit dem Monochlorhydrat des Terpentinöls, den isomeren festen Monochlorhydraten des Terebens, des activen und inactiven Camphens und dem Chlorwasserstoffsäureäther des Borneols flüssige Verbindungen. Bei Destillation des *Isoterebenthendibromids* mit Aetzkali entsteht *Cymol*, das bei 177° (corr.) siedet und mit dem Cymol (1) aus Terpentinöl und Tereben identisch ist.

J. Riban (2) bestimmte die physikalischen Eigenschaften des *Terebenthens* (erhalten durch fractionirte Destillation des mit Alkalilauge gewaschenen Terpentinöls), des *Terebens* (3) und des *Isoterebenthens* (s. o.). Das Terebenthen siedet bei 156·5° (corr.), das Tereben bei 156°, das Isoterebenthen bei 175°. Für das Drehungsvermögen des Terebenthens ist $\alpha j = -40·32°$, für das des Isoterebenthens ist $\alpha j = -9·44°$ bei einer Temperatur von 23°; das Tereben ist optisch inactiv.

Spec. Gewicht :

Temp.	Terebenthen	Temp.	Tereben	Temp.	Isoterebenthen
0°	0·8767	0°	0·8767	0°	0·8586
17·88	0·8619	19·68	0·8604	20·28	0·8427
39·74	0·8439	39·08	0·8443	40·19	0·8273
59·38	0·8277	59·80	0·8267	58·82	0·8131
79·59	0·8107	80·87	0·8089	79·24	0 7964
				100·00	0·7793.

(1) Jahresber. f. 1872, 867; f. 1873, 370. — (2) Compt. rend. 78, 288 u. 79, 314; Bull. soc. chim. [2] 21, 171 u. 22, 250. — (3) Jahresber. f. 1873, 370.

Brechungsindices :

Spectrallinien	Wällenlänge nach Thalen	Terebenthen bei 16°	Tereben bei 16°	Isoterebenthen bei 25°
Roth (Wasserstoff)	0·00065618	1·4665	1·4645	1·4677
Gelb (Natrium)	0·00058920	1·4697	1·4674	1·4709
Grün (Magnesium)	0·00051789	1·4740	1·4717	1·4760
Blau (Magnesium)	0·00044810	1·4808	1·4784	1·4839.

Der Brechungsindex für die Linie D ist bei 25° für Terebenthen = 1·4648, für Tereben = 1·4626.

Nach J. Riban (1) ist das von Deville beschriebene flüssige *Terebenthenmonochlorhydrat* ein Gemenge von flüssigem Chlorhydrat, das nicht isolirt werden kann, und festem Chlorhydrat, das sich durch rauchende Salpetersäure oder Destillation im Vacuum daraus in grofser Menge abscheiden läfst.

A. Oppenheim und S. Pfaff (2) haben inactives *Tereben* vom Siedep. 161 bis 165° (aus Terpentinöl und H_2SO_4) (3), *Borneen* vom Siedep. 173 bis 178° (aus Borneocampher und P_2O_5) (4), *Geraniën* vom Siedep. 162 bis 172° (aus Geraniol und P_2O_5) (5) und *Eucalypten* vom Siedep. 172 bis 175° (6) durch Behandlung mit der Hälfte der berechneten Menge von Jod in *Cymol* (7) übergeführt, das bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure vom Schmelzp. 173 bis 175° lieferte. Das Eucalypten $C_{10}H_{16}$ wurde aus australischem Eucalyptusöl, das wahrscheinlich aus *Eucalyptus odorata* und *Euc. amygdalina* gewonnen war, dargestellt durch wiederholte Behandlung mit Kali, Waschen mit Wasser und Fractioniren. Es destillirte zwischen 172 und 175°, Dampfdichte = 68·55 und 68·22. Bei sechsmonatlichem Stehen mit Salpetersäure und Alkohol lieferte es kein krystallisirtes Hydrat, mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat. Einen flüchtigen alkoholischen Körper, wie ihn Cloëz (8)

(1) Compt. rend. 79, 225; Bull. soc. chim. [2] 22, 247. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 625. — (3) Sainte-Claire Deville, Ann. chim. phys. [2] 75, 37; Riban, Jahresber. f. 1873, 370. — (4) Pelouze, Compt. rend. 11, 365; Ann. Pharm. 40, 326. — (5) Jahresber. f. 1868, 543; f. 1871, 808; f. 1872, 816. — (6) Jahresber. f. 1868, 546 u. 548; f. 1869, 588. — (7) Jahresber. f. 1872, 807 u. f.; f. 1873, 360. — (8) Jahresber. f. 1869, 588.

im Oele von *Eucalyptus globulus* fand, enthielt das von Oppenheim und Pfaff untersuchte Eucalyptusöl nicht.

Durch eine der Bildung von Mesitylen aus Aceton analoge Reaction ist O. Jacobsen (1) von einem Gemisch von Aceton mit Methyläthylketon zu *höheren Homologen des Mesitylens* gelangt. Die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ bei der Darstellung von Mesitylen ist schon von Jacobsen (2) und Fittig und Brückner (3) beobachtet, die Bildung einer Sulfosäure mit schwer löslichem Baryumsalz (durch eine solche zeichnet sich der erwähnte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ aus) beim Auflösen von rohem Mesitylen in warmer rauchender Schwefelsäure auch von H. Rose (4) bestätigt worden. Es lag nahe, die Quelle dieses Kohlenwasserstoffs in dem von Fittig (5) im rohen Aceton nachgewiesenen Methyläthylketon zu suchen. In der That fand Jacobsen, dafs ganz reines Aceton keine Homologen des Mesitylens liefert. Als Er aber Gemische von reinem Aceton (Siedep. 58 bis 59·5°) mit Methyläthylketon (6) dem bei der Darstellung des Mesitylens gebräuchlichen Verfahren unterwarf, wurden reichliche Mengen höherer Kohlenwasserstoffe (Siedep. 170 bis 230°) erhalten, aus denen durch Fractioniren und weitere Reinigungsmethoden drei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$ und $C_{12}H_{18}$ isolirt werden konnten. Die im Folgenden gebrauchten Namen derselben ergeben sich aus der Natur ihrer Oxydationsproducte. 1) *Dimethyläthylbenzol* $C_{10}H_{14}$ siedet im ganz reinen Zustande (aus dem Baryumsalz seiner Sulfosäure abgeschieden) bei 180 bis 182°. Spec. Gew. bei 20° = 0·8644 (bezogen auf Wasser von 4°). Wird bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1430. — (2) Jahresber. f. 1868, 619. — (3) Jahresber. f. 1867, 702. — (4) In der Jahresber. f. 1872, 599 angeführten Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1859, 340. — (6) Dasselbe wurde zu den ersten Versuchen aus unreinem Aceton durch fractionirte Destillation abgeschieden und siedete zwischen 73 und 77°. Zur Operation in gröfserem Mafsstabe verwendete Jacobsen eine bei 70 bis 78° destillirende Fraction der niedrigst siedenden Antheile des bei der Acetonfabrikation abfallenden Acetonöls. 300 cbcm derselben wurden mit 1200 cbcm reinem Aceton und 700 cbcm Schwefelsäure verarbeitet.

— 10° nicht fest. *Tribromdimethyläthylbenzol* bildet sich beim Eintragen in abgekühltes überschüssiges Brom. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heifsem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen langen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 218°, sublimirt schon bei niederer Temperatur, siedet aber erst weit oberhalb 360° ohne wesentliche Zersetzung. *Trinitrodimethyläthylbenzol* wird vermittelst eines kalten Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten. Es löst sich kaum in kaltem Alkohol und krystallisirt aus viel heifsem in farblosen harten Nadeln, die bei 238° schmelzen und sublimirbar sind, aber bei schnellem Erhitzen schwach verpuffen. — *Sulfosäure.* Dimethyläthylbenzol löst sich in kalter gewöhnlicher Schwefelsäure nur langsam, so dafs es beim Behandeln des rohen Mesitylens mit einem gleichen Volum solcher Säure gröfstentheils zurückbleibt. Es ist dagegen leicht löslich in einem gelinde erwärmten Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der entstandenen Sulfosäure in langen farblosen Nadeln aus. Diese bildet ein in kaltem und heifsem Wasser ziemlich schwer lösliches *Baryumsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$, welches wasserfreie perlmutterglänzende Schüppchen darstellt, die sich bei 170° zu zersetzen anfangen. Vermöge seiner Schwerlöslichkeit läfst sich dasselbe sehr vollständig von mesitylensulfos. Baryum trennen. — Durch Kochen mit Salpetersäure von 1·1 spec. Gew. wird das Dimethyläthylbenzol in *Mesitylensäure* übergeführt; gleichzeitig entsteht nur sehr wenig Uvitinsäure. 2) *Methyldiäthylbenzol* $C_{11}H_{16}$ siedet bei 198 bis 200° und hat das spec. Gew. 0·8790 bei 20°. Das *Tribromderivat* löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen, bei 206° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation entsteht wesentlich *Uvitinsäure*, daneben in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vom Schmelzp. 145 bis 148° (Methyläthylbenzoësäure ?). Der im rohen Mesitylen früher aufgefundene, für $C_{10}H_{14}$ gehaltene Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich mit dem vorstehenden identisch. 3) *Triäthylbenzol* $C_{12}H_{18}$ entsteht auf die angegebene Art nur in geringer Menge, in weit

reichlicherer (wie auch das Methyldiäthylbenzol) aus den über 65° übergehenden Fractionen des rohen Acetons, in auffallend geringer dagegen bei der Behandlung von möglichst reinem Methyläthylketon mit Schwefelsäure. Es siedet bei 217 bis 220° und wird durch Chromsäure zu *Trimesinsäure* oxydirt.

B. Aronheim (1) theilte Seine (2) Untersuchung über die Synthese des *Naphtalins* aus Phenylbutylen ausführlicher mit.

Ad. Baeyer (3) hat *Nitrosonaphtalin* $C_{10}H_7(NO)$ dargestellt durch Versetzen einer Lösung von Quecksilbernaphtyl in 50 Th. Schwefelkohlenstoff mit einem bei — 20° mit Stickoxyd gesättigten Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff. Man verwendet dabei die der Gleichung:



$$Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = Hg(C_{10}H_7)Br + C_{10}H_7(NO)$$

entsprechenden Mengenverhältnisse. Nach dem Abdestilliren des gröfsten Theiles des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine grofse Menge von Krystallen (wahrscheinlich $Hg(C_{10}H_7)Br$) ab und beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die man abprefst, mit Aether wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Entfernung von Quecksilberverbindungen löst man in heifsem Benzol, fällt mit Ligroïn und dunstet das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ab. Das Product wird nochmals in Chloroform gelöst, sonst ebenso behandelt und diefs Verfahren zum dritten Male nach dem Lösen in Schwefelkohlenstoff angewendet. Der bei diesen drei Operationen nach dem Verdunsten hinterbleibende gelbrothe Rückstand wird jedesmal schnell mit Ligroïn gewaschen und das anhaftende Ligroïn sofort durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Schliefslich löst man in Aceton, filtrirt von einem Quecksilber enthaltenden Körper ab und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Kohlensäurestrom. Das Nitrosonaphtalin scheidet sich dabei zuerst in reingelben schweren körnigen Krystallen ab, später folgen dunkler gefärbte Producte. Das Nitro-

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 233. — (2) Jahresber. f. 1873, 385. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1639 u. 1875, 615.

sonaphtalin schmilzt bei 89°, zersetzt sich bei etwa 134° unter starker Gasentwicklung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols (1) täuschend ähnlich ist und auch an den des Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet es sich zu einer rothen Substanz, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung in Phenol entsteht eine blaue Färbung.

G. Schultz (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Diphenyl* ausführlicher mitgetheilt und dieselbe fortgesetzt. Bei der Darstellung des Diphenyls nach der Methode von Fittig (4) schwankte die Ausbeute zwischen 9 und 12·7 Proc. vom angewandten Benzol (16·6 Proc. vom verbrauchten Monobrombenzol). Berthelot's (5) Methode, Durchleiten von Benzoldampf durch eine glühende Röhre, ergab bessere Ausbeute. Letztere ist abhängig von der Temperatur und der Schnelligkeit des Durchleitens. Zweckmäfsig verwendet man eine im Holzkohlenfeuer zum lebhaften Glühen (nicht aber zur intensiven Weifsgluth) erhitzte eiserne Röhre (Flintenlauf) und destillirt in einer Stunde 100 bis 200 g Benzol durch. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Proc. Zur Darstellung von *Monobromdiphenyl* $C_{12}H_9Br$ löst man 4 Th. Diphenyl in 8 Th. Schwefelkohlenstoff, versetzt mit 5 Th. Brom, stellt den mit einem Rückflufskühler verbundenen Kolben in eine Schale mit kaltem Wasser und erhitzt, wenn kein Bromwasserstoff mehr entweicht, im Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs behandelt man den Rückstand mit Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet über Schwefelsäure, fractionirt wiederholt und krystallisirt aus Alkohol um. Es entsteht hierbei auch etwas Dibromdiphenyl. Das Monobromdiphenyl ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem, leichter in

(1) Dieser Bericht S. 377. — (2) Ann. Chem. 174, 201; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 52. — (3) Jahresber. f. 1872, 372; f. 1873, 374. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. — (5) Jahresber. f. 1866, 540.

heiſsem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid und Benzol. Aus der heiſsen alkoholischen Lösung krystallisirt es in Lamellen, welche bei 89° schmelzen. In geschmolzenem Zustande ist es stark lichtbrechend. Es ist sublimirbar und auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Siedepunkt liegt bei 310° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es riecht namentlich in heiſsem Zustande angenehm nach Orangen. — *Monochlordiphenyl* $C_{12}H_9Cl$ stellte Schultz dar aus der von Engelhardt und Latschinoff (1) beschriebenen Diphenylmonosulfosäure (Schmelzp. circa 130°). Das aus derselben erhaltene Phenol (5 Th.) wurde mit Phosphorsuperchlorid (7 Th.) erwärmt. Dabei destillirte das Chlordiphenyl über, während eine sehr hochsiedende, phosphorhaltige, bei 155° schmelzende Substanz zurückblieb. Das Chlordiphenyl ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen angenehmen, dem des Bromdiphenyls ähnlichen Geruch und schmilzt bei 75°. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es Parachlorbenzoësäure vom Schmelzp. 237°, wonach es sowohl wie das entsprechende Oxydiphenyl (2) und die Sulfosäure der Parareihe angehört. — *Mononitrodiphenyl* $C_{12}H_9(NO_2)$ läſst sich darstellen durch Behandlung von in *wenig* Alkohol gelöstem Diphenyl mit viel überschüssiger Salpetersäure, durch Uebergieſsen von zerriebenem Diphenyl (2 Th.) mit Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. (3 Th.), Destillation des nach einigen Tagen entstandenen Oeles mit Wasserdämpfen zur Entfernung von Diphenyl und durch Zersetzen der aus Amidonitrodiphenyl (3) erhaltenen Diazoverbindung mit Alkohol. Am besten stellt man es jedoch dar durch Kochen von 5 Th. Diphenyl mit 10 Th. Eisessig und 4 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·45 und Fällen mit Wasser. Das Mononitrodiphenyl ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwierig in kaltem, leichter in heiſsem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Es schmilzt

(1) Jahresber. f. 1871, 680; f. 1873, 680. — (2) Jahresber. f. 1873, 437. — (3) Dieser Bericht: Amine, aromatische.

bei 113° und siedet unzersetzt bei 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es Paranitrobenzoësäure vom Schmelzp. 234°, bei Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidodiphenyl (1), bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure Dinitrodiphenyl und Isodinitrodiphenyl. — Auch A. Osten (2) hat das *Mononitrodiphenyl* dargestellt. Behandelt man in Eisessig (40 Th.) feinzertheiltes Diphenyl (5 Th.) mit rauchender Salpetersäure (4 Th.), welche ebenfalls mit Eisessig (44 Th.) verdünnt ist, unter Abkühlen mit Wasser, so tritt Lösung ein und setzen sich darauf Krystalle von Nitrodiphenyl ab. Es schmilzt bei 113°, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Alkohol und ist auch in Chloroform und Aether löslich. — Während Pfankuch (3) angiebt, dafs beim Erhitzen von metanitrobenzoës. Calcium mit Phenolkalium *Metanitrodiphenyl* $C_{12}H_9(NO_2)$ vom Schmelzp. 86° entstehe, erhielt Schultz auf diese Weise in geringer Menge einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, dessen Eigenschaften im Allgemeinen mit den von Pfankuch angegebenen übereinstimmten, dessen Schmelzp. aber bei 157° lag. Das daraus mit Schwefelwasserstoff erhaltene Reductionsproduct bildete bei 160° schmelzende Nadeln. — Das *Dibromdiphenyl* $C_{12}H_8Br_2$ (4), welches man durch Zusammenreiben von Diphenyl oder Monobromdiphenyl mit Brom und Wasser erhält, siedet unzersetzt bei 355 bis 360° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf). Der Dampf besitzt einen angenehmen Geruch nach Orangen. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es Parabrombenzoësäure (Schmelzp. 251°). Da dieses Dibromdiphenyl auch durch Erhitzen des aus dem Benzidin dargestellten Diazoperbromids erhalten wird, das Benzidin aber Diparaamidodiphenyl (5) ist, so enthält die Dibromverbindung auch die beiden Bromatome in der Parastellung. Beim Behandeln von Dibromdiphenyl mit concentrirter Salpetersäure entsteht *Dibromdinitrodiphenyl*

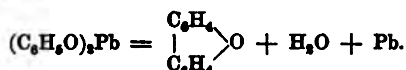
(1) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 170. — (3) Jahresber. f. 1872, 357. — (4) Jahresber. f. 1864, 436 u. 521; f. 1866, 463. — (5) Dieser Bericht : Amine, aromatische.

$C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$, welches aus Benzol in bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Chromsäure wird es in Eisessiglösung nicht angegriffen und geht bei Reduction mit Zinn und Salzsäure in *Dibromdiamidodiphenyl* vom Schmelzp. 89° über. Letzteres giebt bei Oxydation mit Chromsäure eine bei 155° schmelzende, Brom und Stickstoff enthaltende Säure. — Erwärmt man Parabromdiphenyl mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·45 (gleiche Theile), bis Reaction und Lösung eintritt, vollendet die Einwirkung durch Kochen und fällt mit Wasser, so erhält man ein Gemenge von Parabromparanitrodiphenyl und Isobromnitrodiphenyl, welche sich durch Alkohol, in dem ersteres schwer, letzteres leicht löslich ist, trennen lassen. Zur Reindarstellung des *Parabromparanitrodiphenyls* $C_{12}H_8Br(NO_2)$ kocht man das Rohproduct einigemal mit Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus Toluol um. Dasselbe Bromnitrodiphenyl erhält man auch aus dem Perbromid der Diazoverbindung des Amidonitrodiphenyls durch Kochen mit Alkohol. Es ist in Wasser ganz, in kaltem Alkohol fast unlöslich. In kochendem Alkohol löst es sich schwierig, leichter in Toluol und krystallisirt daraus in langen weißen Nadeln (aus Rhomben gebildete Ketten). Es schmilzt bei 173° und siedet fast unzersetzt über 360°. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure. Das *Isobromnitrodiphenyl*, welches man auch aus dem aus Isoamidonitrodiphenyl dargestellten Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol erhält, bildet schöne, bei 65° schmelzende Krystalle und siedet unzersetzt bei etwa 360°. — Zur Darstellung von *Dinitrodiphenyl (Diparanitrodiphenyl)* (1) $C_{12}H_8(NO_2)_2$ übergießt man 3 Th. Diphenyl mit einem Gemenge von 6 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·45 mit 1 Th. Schwefelsäure und kocht, nachdem die in der Kälte schon eintretende Reaction vorüber ist, noch kurze Zeit, worauf man das gewaschene Product mehrmals zur Entfernung des Isodinitrodiphenyls mit Alkohol auskocht. Das Dinitro-

(1) Jahresber. f. 1862, 417.

diphenyl ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Alkohol und krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 233° schmelzen. Es löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. Von Chromsäure wird es in Eisessiglösung nicht angegriffen und da die isomere Verbindung dadurch verbrannt wird, so läfst es sich auf diese Weise von dieser befreien. Durch Schwefelwasserstoff wird es zu Nitroamidodiphenyl, durch Zinn und Salzsäure zu Diparaamidodiphenyl (Benzidin) reducirt. — Das *Isodinitrodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)_2$ erhält man aus den alkoholischen Mutterlaugen des Diparanitrodiphenyls durch Umkrystallisiren in langen farblosen Nadeln, die bei 93·5° schmelzen. Bei Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung scheint vollständige Oxydation einzutreten.

C. Graebe (1) hat das von Lesimple (2) entdeckte und von Hoffmeister (3) beschriebene *Diphenylenoxyd* $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right>O$ dargestellt durch Erhitzen von Phenolblei:



$$(C_6H_5O)_2Pb = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right>O + H_2O + Pb.$$

Auf diese Weise erhält man jedoch nie mehr wie 3 bis 4 Proc. Diphenylenoxyd, während eine grofse Menge von Phenol regenerirt wird, was wahrscheinlich daher rührt, dafs sich aus Phenol und Bleioxyd hauptsächlich eine basische Verbindung bildet, welche dann beim Erhitzen wohl nach der Gleichung:



$$C_6H_5\text{-}O\text{-}Pb\text{-}OH = C_6H_5\text{-}OH + PbO$$

zerfällt. Zur Darstellung des Diphenylenoxyds bringt man am besten in eine geräumige Retorte Phenol mit 1 bis $1^1/_2$ Theil Bleioxyd zusammen und erhitzt. Anfangs destillirt Phenol, dann färbt sich der Retorteninhalt unter Aufschäumen grau, dann dunkelviolett und schliefslich schwarz, wobei ein zu einer gelb-

(1) Ann. Chem. 174, 190; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 396. — (2) Jahresber. f. 1866, 580. — (3) Jahresber. f. 1870, 551.

rothen Krystallmasse erstarrendes Gemenge von Phenol und Diphenylenoxyd überdestillirt. Man trennt beide durch Natronlauge, destillirt das rohe Diphenylenoxyd und krystallisirt das unter 300° Uebergehende aus Alkohol um. Es schmilzt bei 80 bis 81° und siedet bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Dampfdichte = 5·97. Als Nebenproduct tritt bei obiger Reaction noch ein höher siedender, bei etwa 170° schmelzender Körper auf, der in Alkohol leicht löslich ist. — Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenyläther durch ein glühendes Rohr erhielt Graebe Benzol, Phenol und ein bei 270 bis 300° siedendes Product, das viel unveränderten Phenyläther, vermuthlich aber auch Diphenylenoxyd enthielt.

A. Behr und W. A. van Dorp (1) haben das bei gelindem Erhitzen von Phenol mit der 5- bis 6fachen Menge von Bleioxyd entstehende Product der trockenen Destillation unterworfen (2) und dabei neben unverändertem Phenol und einer Verbindung $C_{13}H_8O_2$ das von Hoffmeister (3) und von Graebe (s. o.) beschriebene *Diphenylenoxyd* $C_{12}H_8O$ erhalten. Aus dem rohen Destillat entfernt man durch Destillation den gröſsten Theil des Phenols, behandelt das über 190° Siedende mit Kalilauge und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, wodurch man ein Gemenge farbloser Blättchen von Diphenylenoxyd und Nadeln der Verbindung $C_{13}H_8O_2$ erhält. Man trennt beide durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen nur das Diphenylenoxyd leicht flüchtig ist. Die nur in geringer Menge auftretende Verbindung $C_{13}H_8O_2$ (4) krystallisirt in Nadeln, ist in Alkalien unlöslich, löst sich leicht in Benzol und in Alkohol, schwerer in Benzin und schmilzt bei 173 bis 174°. Beim Zusammenreiben derselben mit Brom und Wasser entsteht eine Bromverbindung $C_{13}H_6Br_2O_2$, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, welche bei 211 bis 212° schmelzen. Da die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 398. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 349. — (3) Jahresber. f. 1870, 551. — (4) Behr und van Dorp betrachten diese Formel als noch nicht sicher festgestellt.

Verbindung $C_{13}H_8O_2$ durch eine Verunreinigung des Phenols mit einem Kresol nach der Gleichung :



$$C_6H_6O + C_7H_8O = C_{13}H_8O_2 + H_6$$

entstanden sein konnte, haben Behr und van Dorp bei 190 bis 200° siedendes Steinkohlentheerkreosot in die Bleiverbindung übergeführt und diese destillirt. Die Ausbeute an dem gesuchten Körper war jedoch nicht viel gröfser als bei Anwendung von krystallisirtem Phenol.

C. Graebe (1) hat nachgewiesen, dafs das von Stenhouse (2) beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch eine glühende, mit eisernen Nägeln gefüllte Röhre erhaltene *Paraphenylsulfid* nicht die von Stenhouse dafür gegebene Formel $C_{12}H_{10}S$ besitzt, sondern 2 Atome Wasserstoff weniger enthält. Graebe bezeichnet danach diesen Körper als *Diphenylensulfid* und giebt ihm die Formel $\begin{matrix}C_6H_4\\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!S$. Zur Darstellung desselben leitete Graebe Phenylsulfid durch ein glühendes Verbrennungsrohr, wobei neben Diphenylensulfid Benzol, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und, wie es scheint, auch freier Schwefel entstand, und fractionirte das Product. Fraction 295 bis 330° erstarrte theilweise beim Abkühlen. Das Flüssige wurde abgesaugt, nach Vereinigung mit dem nieder Siedenden wieder durch die glühende Röhre geleitet und die Operation mehrmals wiederholt. Aus Alkohol krystallisirt das Diphenylensulfid in langen seideglänzenden Nadeln, aus verdünntem Alkohol zuweilen auch in Blättchen. Es schmilzt bei 97° und siedet bei 332 bis 333° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In heifsem Alkohol ist es sehr leicht, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in Aether und Benzol löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und Phosphor auf 250 bis 280° wird es nicht verändert. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es die

(1) Ann. Chem. 174, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 50. — (2) Jahresber. f. 1870, 555.

von Stenhouse als *Parasulfobenzin* bezeichnete Verbindung, der jedoch nicht die Formel $C_{12}H_{10}SO_2$ sondern $C_{12}H_8SO_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!SO_2$ zukommt; Graebe bezeichnet sie daher als *Diphenylensulfon* (oder *Diphenylensulfoxyd)*. Bezüglich der Eigenschaften bestätigt Er die Angaben von Stenhouse. — Aus dem höher siedenden Theil des rohen Diphenylensulfids erhielt Graebe eine geringe Menge eines aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden, bei 197° schmelzenden Körpers, dessen Analyse 83·63 Proc. C und 4·82 Proc. H ergab, wonach er vielleicht hauptsächlich aus *Phenyldiphenylensulfid* $\begin{matrix} C_6H_3C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!S$ bestand. — Das *Diphenylendisulfid* $C_{12}H_8S_2$ entsteht bei der Darstellung des Phenylsulfids durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol (1). Bei Rectification des Rohproductes geht es zuletzt als krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es rein. Es schmilzt bei 153°, siedet bei circa 360° und ist in kaltem Alkohol sehr wenig, leichter in heifsem löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Dampfdichte = 7·74 (2). Es ist identisch mit der von Stenhouse (3) als *Phenylensulfid* beschriebenen Verbindung. Bei Versuchen, das Diphenylendisulfid durch Durchleiten der Dämpfe von Diphenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ (4) durch ein glühendes Rohr darzustellen, erhielt Graebe als Hauptproduct das oben beschriebene Diphenylensulfid und bleibt es daher unentschieden, ob dem Diphenylendisulfid die Formel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!S_2$ oder $S\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!S$ zukommt.

A. Behr und W. A. van Dorp (5) theilten Ihre (6) Untersuchung über *Acenaphten* und *Acetylennaphtalin* ausführlicher mit.

(1) Jahresber. f. 1867, 628. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 397, Anm. — (3) Jahresber. f. 1868, 600. — (4) Vgl. diesen Bericht : Phenole. — (5) Ann. Chem. Pharm. 172, 263. — (6) Jahresber. f. 1873, 348 und 389.

Das Acenaphten krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, unter Umständen jedoch, und zwar sowohl in ganz reinem als auch in unreinem Zustande, in Blättern, schmilzt bei 95° und siedet bei 277·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die *Pikrinsäureverbindung des Acenaphtens* $C_{12}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ ist recht beständig, in Alkohol schwer löslich und bildet orangerothe Prismen, die bei 161 bis 162° schmelzen. — Bei Behandlung des *Acetylennaphtalins* mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es leicht in Acenaphten zurückverwandelt. Das Acetylennaphtalin scheint sich leicht zu polymerisiren, wenn man seine Lösung in Benzol dem Sonnenlichte aussetzt. Beim Verdunsten des Benzols hinterbleiben compacte Krystalle, deren Schmelzp. bei circa 226° liegt und durch Umschmelzen erniedrigt wird.

Bringt man, nach M. Blumenthal (1), Acenaphten mit 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff zusammen, so entsteht die Verbindung $C_{12}H_8Br_2 . Br_4$, welche weiſse Krystalle bildet. Bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf in Aether gelöstes Acenaphten erhält man *Monobromacenaphten* $C_{10}H_5Br\Big\langle\begin{matrix}CH_2\\ | \\ CH_2\end{matrix}$, das aus Alkohol in Tafeln krystallisirt und bei 52 bis 53° schmilzt. Bei Behandlung mit chroms. Kalium und Schwefelsäure liefert es Monobromnaphtalsäure $C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$ (2).

M. Blumenthal (3) hat das *Acetylennaphtalin* $C_{10}H_6\Big\langle\begin{matrix}CH\\ \| \\ CH\end{matrix}$ (4), welches Er *Acenaphtylen* nennt, untersucht. Er erhielt dasselbe nach der von Behr und van Dorp (4) angewandten Methode durch Ueberleiten der Dämpfe von Acenaphten über erhitztes Bleioxyd. Bei gut geleiteter Operation erhält man gegen 90 Proc. der theoretischen Menge. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten Tafeln und ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzin. Es verdunstet schon bei ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1094. — (2) Dieser Bericht: Säuren, aromatische. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1092. — (4) Jahresber. f. 1873, 348.

wöhnlicher Temperatur und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 265 bis 275°. Bei Siedetemperatur des Schwefels verkohlt es unter Rückbildung von Acenaphten. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Acenaphtylen Naphtalsäure (1), bei Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Acenaphten. Versetzt man Acenaphtylen (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit Brom (1 Mol.) und läfst den Aether verdunsten, so hinterbleibt *Acenaphtylenbromid* $C_{10}H_6\langle{}^{CHBr}_{\overset{|}{CHBr}}$, das man durch Umkrystallisiren aus Benzin und absolutem Alkohol in fast weifsen, bei 121 bis 123° schmelzenden Nadeln erhält. Bei Oxydation desselben mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht Naphtalsäure. Das Acenaphtylenbromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. Diefs geschieht schon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, so dafs man beim Umkrystallisiren Erwärmung möglichst vermeiden mufs. Schon beim Abdestilliren im Wasserbad, vollständiger bei Anwendung von alkoholischem Kali entsteht *Monobromacenaphtylen* $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{\overset{\|}{CBr}}$, das sich beim Eingiefsen der Lösung in viel Wasser als Oel abscheidet. Bei Destillation für sich zersetzt es sich. Mit Pikrinsäure liefert es eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende *Pikrinsäureverbindung* $C_{10}H_7Br$, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Es gelang nicht, dem Bromadditionsproduct durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140° 2 Mol. Bromwasserstoff zu entziehen; es wurde dabei Acenaphten regenerirt. Bei Behandlung von Bromacenaphtylen mit Brom entsteht eine Verbindung $C_{10}H_5Br\langle{}^{CH}_{\overset{\|}{CBr}}$, die in orangerothen Blättern krystallisirt und bei der Oxydation keine Naphtalsäure, dagegen wahrscheinlich Bromnaphtalsäure (2) liefert.

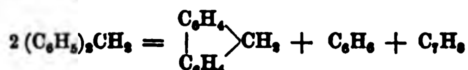
(1) Jahresber. f. 1873, 630. — (2) Dieser Bericht : Säuren, aromatische.

Ph. Barbier (1) hat durch Behandlung eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium *Phenyltoluol* C_6H_5-C_6H_4-CH_3 dargestellt. Es ist eine bei 258 bis 260° siedende Flüssigkeit von aromatischem, an Diphenyl erinnerndem Geruch. Es konnte nicht ganz frei von Diphenyl erhalten werden.

Ph. Barbier (2) bezweifelte die Richtigkeit der Angabe von Städel (3), daſs beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub *Diphenylmethan* entsteht. Hierdurch veranlaſst theilt W. Städel (4) mit, daſs Er bei gelindem Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub reichliche Mengen von Diphenylmethan erhalten habe, das sich als vollkommen identisch mit dem nach Zincke's (5) Methode dargestellten erwies.

Nach C. Engler und H. Bethge (6) entsteht beim Einleiten von Salzsäure in bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes Benzhydrol (7) das *Diphenylmonochlormethan* $(C_6H_5)_2CHCl$. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten theilweise zu einer bei 14° schmelzenden, strahlig-krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur spaltet es leicht Salzsäure ab und liefert das von Behr (8) beschriebene *Tetraphenyläthylen*.

C. Gräbe (9) erhielt *Diphenylenmethan (Methylendiphenyl)* $\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CH_2$ beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr. Dabei tritt wenig freier Wasserstoff auf, dagegen Benzol und Toluol, wonach die Reaction gemäſs der Gleichung :



$$2\,(C_6H_5)_2CH_2 = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CH_2 + C_6H_6 + C_7H_8$$

verläuft. Die Reindarstellung des Diphenylenmethans ist der

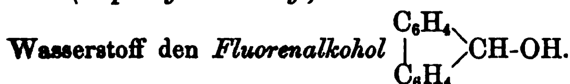
(1) Compt. rend. **79**, 812. — (2) Compt. rend. **79**, 812. — (3) Jahresber. f. 1873, 493. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1480. — (5) Jahresber. f. 1871, 436. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1128. — (7) Jahresber. f. 1863, 537; f. 1865, 552. — (8) Jahresber. f. 1870, 560. — (9) Ann. Chem. **174**, 194.

geringen Ausbeute wegen schwierig. Bei Fractionirung des Rohproductes geht bei 295 bis 310° ein Gemenge von Diphenylmethan, Diphenylenmethan und höher schmelzender Körper über, während im Siedegefäfs verhältnifsmäfsig viel hochsiedende Verbindungen hinterbleiben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren läfst sich das Diphenylenmethan isoliren. Es ist identisch mit dem nach Fittig (1) aus dem Phenanthren gewonnenen Diphenylenmethan, scheint jedoch von dem von Barbier (s. u.) beschriebenen Fluoren $C_{13}H_{10}$ verschieden zu sein, insofern die beiden Bromverbindungen erhebliche Differenzen zeigen. Das aus Diphenylmethan dargestellte Diphenylenmethan schmilzt bei 113 bis 114°, siedet bei 300 bis 305° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die häufig eine blaue Fluorescenz zeigen. Es löst sich leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol. Die *Pikrinsäureverbindung* konnte nur aus Benzol und nicht aus Alkohol erhalten werden, da sie in letzterem sich sehr reichlich löst und dadurch leicht zersetzt wird. Sie bildet gelbrothe bis rothe Nadeln und schmilzt bei ca. 80 bis 82°. Das beim Zusammenreiben des Diphenylenmethans mit Brom und Wasser entstehende *Dibromdiphenylenmethan* $C_{13}H_8Br_2$ krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 153 bis 154°. In Alkohol löst es sich schwer, reichlich in Benzol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das Diphenylenmethan wird schwierig oxydirt, indem ein Körper von den Eigenschaften des *Diphenylenketons* entsteht.

Ph. Barbier (2) hat das *Fluoren* nach dem von Berthelot (3) angegebenen Verfahren aus dem Steinkohlentheer dargestellt. Beim Umkrystallisiren verwendet man am Besten ein Gemenge von Alkohol und Benzin. Das Fluoren besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$; Barbier giebt ihm die Constitutionsformel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2$. Es schmilzt bei 113° und zeigt

(1) Jahresber. f. 1873, 374. — (2) Compt. rend. 77, 442 u. 79, 1151. — (3) Jahresber. f. 1867, 593.

eine intensive violette Fluorescenz, die jedoch am Licht verschwindet. Beim Erhitzen mit Kalk scheint Diphenyl zu entstehen. Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{13}H_{10}$, $C_6H_3(NO_2)_3O$ krystallisirt in feinen rothen, bei 80 bis 82° schmelzenden Nadeln. Bei gemäfsigter Einwirkung von Brom auf Fluoren entsteht *Monobromfluorenbromid* $C_{13}H_9Br$, Br_2, das feine seideglänzende gelbe Nadeln bildet. Es ist sehr wenig beständig und geht beim Erhitzen oder bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff in *Dibromfluoren* $C_{13}H_8Br_2$ über, das bei 166 bis 167° schmilzt und in Tafeln krystallisirt, welche dem monoklinen System angehören. Comb.: $\infty P . 0 P . (\infty P\infty) ; (\infty P 2) . - P$. Es ist der Winkel von $\infty P : \infty P = 97^0 40'$; $0 P : \infty P = 97^0 58'$; $0 P : (\infty P\infty) = 102^0 10'$; $- P : 0 P = 131^0$; $(\infty P 2) : 0 P = 94^0 55'$; $(\infty P 2) : (\infty P 2) = 132^0 42'$. Spaltbarkeit parallel 0 P. Bei Oxydation des Fluorens mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhielt Barbier einen in feinen gelblichen Nadeln krystallisirenden, bei 270° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung des *Fluorenchinons* $C_{13}H_8O_2$ und das von Fittig und Ostermayer (1) beschriebene *Diphenylenketon (Diphenylencarbonyl)*. Letzteres liefert durch Aufnahme von Wasserstoff den *Fluorenalkohol*



Ad. Baeyer (2) hat das *Diphenyläthan* $CH_3\text{-}CH(C_6H_5)_2$ aus Aldehyd und Benzol erhalten (3). Zur Darstellung desselben setzt man 1 bis $1^1/_2$ Th. Paraldehyd tropfenweise und unter Umschütteln zu 100 Th. stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure und fügt dann etwas mehr Benzol hinzu als der Theorie entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit öfters um, läfst mehrere Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und erhält so eine schmierige, dunkelgefärbte Masse, aus der man durch Extraction mit Aether, Destillation und Behandeln mit Natrium die gebildeten Kohlenwasserstoffe abscheidet. Bei der fractionirten

(1) Jahresber. f. 1872, 431. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1190. — (3) Jahresber. f. 1873, 351.

Destillation geht bei 268 bis 270° das Diphenyläthan über, das sich im Wesentlichen wie das von Goldschmiedt (1) aus Diphenyltrichloräthan dargestellte verhält. — Bringt man concentrirte Milchsäure mit Benzol und Schwefelsäuremonhydrat zusammen, so erhält man auf Wasserzusatz ein Oel, das sehr wahrscheinlich Diphenyläthan ist.

Nach Br. Radziszewski (2) erhält man das von Goldschmiedt (3) beschriebene *Diphenyläthan* $(C_6H_5)_2CH-CH_3$ leicht bei Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Phenylbromäthyl (4) und Benzol. Siedep. 268 bis 270°. Gleichzeitig bildet sich um so reichlicher, je mehr man Benzol anwendet, ein fester, weifser, angenehm riechender, bei 124° schmelzender Körper.

E. Hepp (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Diphenylmonochloräthan* $CH_2Cl-CH(C_6H_5)_2$ fortgesetzt. Destillirt man Diphenylmonochloräthan, das man durch vorherige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt hat, für sich, so entsteht neben Salzsäure *Stilben* $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ in fast theoretischer Menge. Verwendet man rohes Diphenylmonochloräthan, so beträgt die Ausbeute wenigstens 30 Proc. des angewandten Dichloräthers. Dafs bei dieser Reaction eine durch die Hitze veranlafste molekulare Umlagerung stattfindet, geht daraus hervor, dafs beim Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischerKalilauge äufserst leicht das dem Stilben isomere *Diphenyläthylen (Isostilben)* $CH_2=C(C_6H_5)_2$ entsteht. Letzteres ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem spec. Gew. und angenehmem Geruch. Es wird in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz etwas dickflüssig, siedet unzersetzt bei 277°, löst sich nicht in Wasser und ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch liefert es Benzophenon, Kohlensäure und Wasser. Beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre wurde neben viel Kohle ein nach Benzol und

(1) Jahresber. f. 1873, 376. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 142. — (3) Jahresber. f. 1873, 376. — (4) Dieser Bericht S. 389. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1409. — (6) Jahresber. f. 1873, 377.

Diphenyl riechendes Destillat erhalten, das beim Verdunsten des Benzols zu einer pechartigen Masse wurde, in der sich Stilben nicht nachweisen liefs. Destilliren durch eine glühende Röhre im Salzsäurestrom gab keine besseren Resultate. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform wird durch Diphenyläthylen so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. des letzteren genau 1 Mol. Brom verbraucht ist, wobei nach kurzer Zeit lebhafte Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Oel (CH_2Br-$CBr(C_6H_5)_2$?), das beim Stehen an der Luft oder rascher beim Erhitzen in Bromwasserstoff und *Diphenylmonobromäthylen* $CHBr{=}C(C_6H_5)_2$ zerfällt. Letzteres bildet grofse, bis zolllange Prismen, schmilzt bei 50° und destillirt über 300°. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, leicht in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt daraus ziemlich schwierig und zeigt leicht Ueberschmelzungserscheinungen. Mit Brom verbindet es sich nicht und wird durch Chromsäuregemisch nur äufserst schwierig angegriffen. Jod wirkt nicht auf Diphenyläthylen ein. Leitet man in Diphenyläthylen langsam unter Abkühlen Chlor ein, so entweicht Chlorwasserstoff und bei Destillation des Productes tritt von neuem Chlorwasserstoff auf. Es entsteht hierbei das von Baeyer (1) durch Kochen von Diphenyltrichloräthan mit Kalilauge dargestellte *Diphenyldichloräthylen* $C_{14}H_{10}Cl_2$. Beim Erhitzen von Diphenyläthylen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor auf 180° entsteht sehr wahrscheinlich *Diphenyläthan* CH_3-$CH(C_6H_5)_2$ (2). Versuche, das Stilben oder Isostilben aus den Chlorstyrolen C_6H_5-$CCl{=}CH_2$ und C_6H_5-$CH{=}CHCl$ durch Einführung von C_6H_5 für Cl nach der Fittig'schen oder Zincke'schen Methode darzustellen, gelangen nicht. Die von Jena und Limpricht (3) durch Ueberleiten der Dämpfe von Benzoïn über glühenden Zinkstaub dargestellte Verbindung, welche Diese für

(1) Jahresber. f. 1873, 378. — (2) Jahresber. f. 1873, 376. — (3) Jahresber. f. 1870, 579.

dem Stilben isomer oder polymer erklärten, ist nach Hepp's Untersuchung verschieden von Diphenyläthylen (und Diphenyläthan), insofern sie bei der Oxydation keine Spur von Benzophenon liefert. — Bei der Darstellung des Diphenyläthylens entsteht als Nebenproduct in sehr geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, dessen Analyse 92·42 Proc. C und 6·21 Proc. H (für $C_{14}H_{12}$ berechnet sich 93·33 Proc. C und 6·67 Proc. H) ergab. Er krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 190° und ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich nicht direct mit Brom.

O. Zeidler (1) hat die *Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol* (2) untersucht. — Zur Darstellung von *Dimonobromphenyltrichloräthan* CCl_3-$CH(C_6H_4Br)_2$ digerirt man 1 Th. Brombenzol und 2 Th. Chloralanhydrid mit dem 4- bis 5 fachen Volum concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Wenn die Ausscheidung einer weifsen kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Oel, welches an der Luft krystallinisch erstarrt, mit Wasser gewaschen und aus heifsem Aetheralkohol umkrystallisirt. Das Dimonobromphenyltrichloräthan ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig sehr schwer, in heifsem Alkohol, in Chloroform und Aether leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen seideglänzenden Nadeln, aus einem Gemisch von Alkohol, Aether und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff in grofsen compacten Krystallen. Schmelzp. 139 bis 141°. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht daraus das *Dimonobromphenyldichloräthylen* CCl_2=$C(C_6H_4Br)_2$. Nach 10 stündigem Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali, Waschen mit Wasser und mehr-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1180. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 351 u. 378.

fachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in farblosen Nadeln. In heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, scheidet sich aus letzterem in grofsen glänzenden Krystallen aus und schmilzt bei 119 bis 120°. Das *Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan* $C_{14}H_7Cl_3Br_2(NO_2)_2$ erhält man durch Erwärmen der Chloralverbindung mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen prismatischen Nadeln. Schmelzp. 168 bis 170°. — Das *Dimonochlorphenyltrichloräthan* CCl_3-$CH(C_6H_4Cl)_2$ wird wie die entsprechende Bromverbindung (s. o.) dargestellt; die Reaction verläuft jedoch etwas langsamer. Es krystallisirt aus Aetheralkohol in weifsen filzigen, dem schwefels. Chinin ähnlichen Nadeln, verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Bromverbindung und schmilzt bei 105°. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man daraus das *Dimonochlorphenyldichloräthylen* CCl_2=$C(C_6H_4Cl)_2$. Es ist der Bromverbindung ähnlich und scheidet sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in diamantglänzenden Krystallen aus. Schmelzp. 89°. — Das *Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan* $C_{14}H_7Cl_5(NO_2)_2$ scheidet sich aus der Lösung in Salpetersäure in schönen mefsbaren Krystallen ab, aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp. 143°. Mit alkoholischem Schwefelammonium liefert es ein aus Aceton in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Amidoproduct.

Nach E. Hepp (1) verbindet sich Monochlorbenzol weniger leicht mit Monochloraldehyd, als das Benzol (2) und das Product der trockenen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses, bei etwa 280 bis 285° siedendes Oel, das *Dichlordiphenyläthylen* CH_2=$C(C_6H_4Cl)_2$ zu sein scheint. Von Natrium wird es äufserst leicht angegriffen. Mit Brom verbindet es sich weniger leicht als das Diphenyläthylen (s. o.) und auch von Chromsäuregemisch wird es ziemlich schwer oxydirt, wobei jedoch keine aromatische Säure entsteht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1419. — (2) Jahresber. f. 1873, 377.

F. C. Lorenz (1) hat nach den Angaben von Behr und van Dorp (2) *Stilben* dargestellt durch langsames Ueberleiten von Toluoldampf (in 10 Secunden 1 Tropfen Toluol) über in einer eisernen Röhre zur dunklen Rothgluth erhitztes Bleioxyd. Der feste Theil des Destillats besteht hauptsächlich aus Stilben, der flüssige aus einer Lösung von Stilben und anderer Kohlenwasserstoffe in Toluol. Das nach dem Abdestilliren des Toluols hinterbleibende Product vereinigt man mit der zuerst erhaltenen festen Masse und krystallisirt einmal aus Alkohol um, wodurch man sogleich völlig reines Stilben erhält. Die Ausbeute beträgt 16 Proc. des angewandten Toluols. Neben Stilben erhielt Lorenz noch Diphenyl (wohl aus dem dem angewandten Toluol beigemengten Benzol), Phenanthren, Anthracen und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche wahrscheinlich hauptsächlich aus Ditolyl bestanden. Benzyltoluol und Naphtalin traten dabei nicht auf. — Löst man 1 Th. Stilben in 26 Th. Aether und versetzt unter starker Abkühlung tropfenweise mit 7 Th. rauchender Salpetersäure, so entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{11}N_{3}O_{2}$, die sich bei 24 stündigem Stehen der Mischung in weifsen concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet. Sie ist löslich in Eisessig und krystallisirt daraus wieder in Nadeln. Sie schmilzt bei 220° unter Entwicklung rother Dampfe; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in derselben Weise. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; Brom, Wasserstoff im status nascendi und Oxydationsgemische wirken nur schwierig darauf ein. Beim Kochen mit Alkohol wird sie in eine andere Verbindung umgewandelt, deren Analyse zu der Formel $C_{28}H_{22}N_{2}O_{4}$ führte. Letztere krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in seideglänzenden gelben Nadeln, schmilzt unter allmählichem Erweichen zwischen 60 und 70° ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Mutterlauge der weifsen Substanz, welche aus der Lösung von Stilben in Aether bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhalten wird,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1096. — (2) Jahresber. f. 1873, 348.

liefert beim Verdunsten des Aethers, Umkrystallisiren aus Eisessig und Abdampfen desselben ein stark nach Bittermandeln riechendes Oel, sowie eine in farblosen grofsen Prismen krystallisirende Verbindung, die bei 123 bis 125° schmilzt.

Nach. Ph. Barbier (1) entsteht beim Erhitzen von *Tolan* mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170 bis 180° *Stilben* und bei weiterer Einwirkung *Dibenzyl.*

Beim Durchleiten der Dämpfe von *Tolan* durch eine glühende Röhre entstehen nach C. Gräbe (2) wesentlich hoch siedende Producte und viel Kohle. *Phenanthren* wird dabei nicht gebildet.

A. Behr und W. A. van Dorp (3) erhielten durch Destillation von festem Tolylphenylketon (4) über Zinkstaub *Parabenzyltoluol.* Es siedet bei 279 bis 280° (corr. 285 bis 286°), erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis und liefert bei Behandlung mit chroms. Kalium und Schwefelsäure Parabenzoylbenzoësäure. Leitet man seine Dämpfe durch ein mit Bimsstein gefülltes, schwach rothglühendes Rohr, so bleibt es unverändert, während das Gemenge der beiden Benzyltoluole reichlich Anthracen liefert (5). Nach Behr und van Dorp gehören in eine Reihe: β-(wahrscheinlich Ortho-)Benzyltoluol, Benzoylbenzoësäure vom Schmelzp. 85°, flüssiges Tolylphenylketon, Anthracen; ferner gehören zusammen : Parabenzyltoluol, Benzoylbenzoësäure vom Schmelzp. 194° und Tolylphenylketon vom Schmelzp. 57°.

H. Plascuda und Th. Zincke (6) hatten nachgewiesen, dafs das nach Zincke's (7) Methode dargestellte Benzyltoluol zwei isomere Modificationen enthält, das α-Benzyltoluol, das der Parareihe angehört, und das β-Benzyltoluol, das wahrscheinlich ein Orthoderivat ist. Plascuda und Zincke (8) haben nun gezeigt, dafs das früher von Milne (9) dargestellte *Dinitrobenzyl-*

(1) Compt. rend. 78, 1772. — (2) Ann. Chem. 174, 198. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 18. — (4) Jahresber. f. 1873, 374, 483 u. 486. — (5) Jahresber. f. 1872, 425. — (6) Jahresber. f. 1873, 374. — (7) Jahresber. f. 1871, 437. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 982. — (9) Jahresber. f. 1872, 374.

toluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ sich vom Parabenzyltoluol ableitet. Sie haben nämlich nachgewiesen, dafs das Trinitrotolylphenylketon (1), welches man durch Behandlung von festem Paratolylphenylketon mit Salpeter-Schwefelsäure erhält, identisch ist mit dem Trinitrotolylphenylketon, das bei weiterer Nitrirung des Dinitrotolylphenylketons entsteht, welches sich bei Oxydation des von Milne beschriebenen Dinitrobenzyltoluols bildet. Bei Nitrirung des Benzyltoluols entsteht noch ein zweites *Dinitrobenzyltoluol* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, welches wahrscheinlich ein Derivat des β-Benzyltoluols ist. Es schmilzt bei etwa 100° und krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Ph. Barbier (2) stellte ein *Phenylxylol* $C_{14}H_{14}$ dar durch Erhitzen von Xylylchlorid (aus Theerxylol) vom Siedep. 192 bis 196° mit dem dreifachen Volum Benzol und Zinkstaub. Das durch fractionirte Destillation und Rectificiren über Natrium gereinigte Phenylxylol ist eine bei 283 bis 286° (corr.) siedende, blau fluorescirende Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch. Spec. Gew. bei 0° = 1·01. Beim Erhitzen zur Rothgluth zersetzt es sich rasch in Anthracen, Xylol, Benzol und Wasserstoff (3).

Nach A. Behr und W. A. van Dorp (4) kann das *Anthracen* nicht als ein Paraderivat des Benzols aufgefafst werden, da das Parabenzyltoluol in der Glühhitze kein Anthracen liefert (5), das Paratolylphenylketon bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure kein Anthrachinon giebt (6) und aus Paratolylphenylketon beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd und über Zinkstaub kein Anthrachinon (7) resp. kein Anthracen (8) entsteht, während die isomeren Körper bei gleicher Behandlung diese Verbindungen liefern.

Fr. Versmann (9) giebt eine Zusammenstellung der Methoden zur Gewinnung, Reinigung und quantitativen Bestimmung

(1) Dieser Bericht: Ketone, aromatische. — (2) Compt. rend. **79**, 660. — (3) Dieser Bericht S. 360. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 16. — (5) Dieser Bericht S. 421. — (6) Dieser Bericht: Ketone, aromatische. — (7) Jahresber. f. 1872, 349. — (8) Dieser Bericht S. 421. — (9) Chem. News **30**, 180, 203, 213, 222 u. 235; Am. Chemist (1874) **4**, 423 u. 455; Monit. scientif. [3] **4**, 433.

des *Anthracens* und Darstellung des *Alizarins*. Wir entnehmen dieser Abhandlung folgende von Versmann ausgeführte Bestimmungen der Löslichkeit des Anthracens bei 15° :

	Proc. Anthracen		Proc. Anthracen
Alkohol von 0·800 spec. Gew.	0·591	Aether	1·175
„ „ 0·825 „ „	0·574	Chloroform	1·736
„ „ 0·830 „ „	0·491	Schwefelkohlenstoff	1·478
„ „ 0·835 „ „	0·475	Eisessig	0·444
„ „ 0·840 „ „	0·460	Benzol	1·661
„ „ 0·850 „ „	0·423	Petroleum	0·394.

E. Schmidt (1) hat vergeblich versucht, nach den Angaben von Phipson (2) *Nitroanthracen* darzustellen (3). Den von Bolley und Tuchschmid (4) als Nitroanthracen beschriebenen Körper hat Schmidt als eine Verbindung von Chrysen mit Dinitroanthrachinon (5) erkannt.

Nach Ph. Barbier (6) ist das *Phosen* von Fritzsche (7) ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren. Mit Fritzsche's (8) Reagens giebt Anthracen violette, Phenanthren hellgelbe Blättchen, aber aus einem Gemenge beider erhält man damit die von Fritzsche als Phosenverbindung beschriebenen braunen Blättchen, aus denen sich wieder Anthracen und Phenanthren darstellen läſst. Dieſs Verhalten kann zum Nachweis eines Gemenges von Anthracen und Phenanthren dienen.

Nach E. Schmidt (9) schmilzt *Paranthracen* (10) bei 244 bis 245° und verhält sich indifferent gegen Pikrinsäure, Brom und gewöhnliche Salpetersäure. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure und bei Oxydation mit Chromsäure liefert es die-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 241; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 202. — (2) Jahresber. f. 1873, 398. — (3) Auch der von Phipson (Jahresber. f. 1873, 718) als *Anthracenamin* beschriebene Körper ist ein Gemisch von Substanzen, die auſser Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff enthalten als der Formel $C_{14}H_9(NH_2)$ entspricht. — (4) Jahresber. f. 1870, 518. — (5) Dieser Bericht S. 438. — (6) Compt. rend. 79, 121. — (7) Jahresber. f. 1868, 404. — (8) Jahresber. f. 1867, 602. — (9) J. pr. Chem. [2] 9, 247; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 202. — (10) Jahresber. f. 1867, 602; f. 1868, 403; f. 1869, 491.

selben Producte wie Anthracen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe, aber beim Erwärmen scheint Anthracen regenerirt zu werden, indem unter schwacher Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure eine schmutzig grün gefärbte Flüssigkeit entsteht.

C. Gräbe (1) erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Toluol (2) durch eine glühende Röhre *Phenanthren*. Es wurde durch Oxydation der höher siedenden Theile des Productes und Ausziehen des gebildeten Chinons mit saurem schwefligs. Natron nachgewiesen. Aufser Phenanthren entsteht hierbei noch *Anthracen*, Benzol, Diphenyl und ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der aus zwei Ditolylen zu bestehen scheint. Naphtalin und Benzyltoluol konnten nicht nachgewiesen werden (3).

Nach E. Schmidt (4) läfst sich *Phenanthren* von Anthracen leicht in der Weise trennen, dafs man das Gemenge in Alkohol von circa 80 bis 85 Proc. löst, die filtrirte Lösung einige Zeit mit einer dem Kohlenwasserstoff entsprechenden Menge Salpetersäure kocht und dann erkalten läfst. Es scheidet sich hierbei zunächst alles Anthracen als Anthrachinon und Dinitroanthrachinon in Gestalt eines harzigen Kuchens ab und erst bei weiterem Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren, das schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 98 bis 99° besitzt.

Nach E. Ostermayer (5) kann aus dem Rohanthracen das darin in gröfserer Menge enthaltene *Phenanthren* leicht durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Sammelt man das von 320 bis 350° übergehende Product, so erhält man, wenn die Destillation langsam bewerkstelligt wird, ein Destillat, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon fast vollständig reines Phenanthren liefert; hierbei ist es gut, das Destillat zunächst mit viel Alkohol auszukochen und die erste Krystallisation

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 48. — (2) Jahresber. f. 1866, 542. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 420. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 205; J. pr. Chem. [2] 9, 256. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1089.

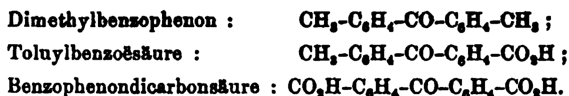
dieser Lösung zu übergehen, da sie hauptsächlich aus Anthracen besteht. Das aus der Mutterlauge erhaltene Product schmilzt schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 98 bis 100°. Bei Behandlung des Phenanthrendibromürs (1) mit alkoholischer Kalilauge entsteht Bromkalium und Phenanthren, das bei 96° schmilzt. Nach Ostermayer ist diese Temperatur der richtige Schmelzpunkt (2); auch das aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Zinkstaub regenerirte Phenanthren schmilzt bei 96°.

Ph. Barbier (3) hat die Versuche von Gräbe (4) über die *Hydrüre des Phenanthrens* wiederholt und ist dabei zu anderen Resultaten gelangt. Beim Erhitzen von Phenanthren mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210 bis 240° erhielt Barbier kein Product, aber beim Erhitzen auf 260° eine bei 260 bis 270° siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zum Theil fest wurde. Der flüssige Theil wurde zur Entfernung von Benzolkohlenwasserstoffen mit kalter rauchender Salpetersäure, darauf mit Salzsäure und Zinn behandelt. Barbier erhielt auf diese Weise eine bei 250° siedende ölige Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch, deren Analyse zu der Formel $C_{14}H_{30}$ führte (5). — Der feste Kohlenwasserstoff, der sich beim Abkühlen des rohen Hydrogenationsproductes abschied, lieferte bei 5 Minuten langem Erhitzen zur Rothgluth (6) Benzol, Diphenyl und etwas Phenanthren.

J. Weiler (7) hat durch *Einwirkung von Methylal auf Toluol* das *Dimethylphenylmethan (Ditolylmethan)* $CH_2(C_6H_4\text{-}CH_3)_2$ dargestellt. Ein Gemisch von 25 g Methylal, 75 g Toluol und 300 g Eisessig wird mit einem Gemenge gleicher Volume Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis sich der gröfsere Theil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat,

(1) Jahresber. f. 1872, 430. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 396. — (3) Compt. rend. 79, 123. — (4) Jahresber. f. 1873, 396. — (5) Barbier schliefst daraus, dafs das von Gräbe beschriebene *Phenanthrentetrahydrür* $C_{14}H_{14}$ ein Gemenge von $C_{14}H_{30}$ mit Phenanthren und intermediären Hydrüren sei. — (6) Dieser Bericht S. 359. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1181.

und alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit giebt man im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 g conc. Schwefelsäure und 300 g Eisessig, läfst die Masse nochmals 12 Stunden stehen, giefst sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether und unterwirft die ätherische Lösung der Destillation. Aus dem zwischen 280 und 310° siedenden Theil erhält man nach zweimaliger Fractionirung das Dimethylphenylmethan als farblose, schwach blauviolett fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 290° (uncorr.), erstarrt nicht beim Abkühlen und wird bei — 15° nur dickflüssig. Mit Wasser ist es nicht mischbar, leicht löslich in Aether. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Rauchende Schwefelsäure löst es selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bildung einer Sulfosäure auf. Durch Chlor wird siedendes Dimethylphenylmethan äufserst heftig unter Salzsäureentwicklung und Bildung brauner harzartiger Producte angegriffen. Mit Brom liefert es bei gewöhnlicher Temperatur *Dibromdimethylphenylmethan* $C_{15}H_{14}Br_2$, das aus Alkohol in weifsen, über zolllangen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 115° (uncorr.), ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt es unverändert. Mit rauchender Salpetersäure reagirt das Dimethylphenylmethan sehr heftig. Kühlt man während des Salpetersäurezusatzes gut ab, so erhält man *Dinitrodimethylphenylmethan* $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, schwer löslich in Aether. Leitet man die Dämpfe des Dimethylphenylmethans durch ein glühendes Rohr, so entsteht unter Wasserstoffabspaltung Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ (s. u.). Bei der Oxydation durch eine Mischung von chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure liefert das Dimethylphenylmethan die folgenden drei Verbindungen :


Dimethylbenzophenon : CH_3-C_6H_4-CO-C_6H_4-CH_3 ;
Toluylbenzoësäure : CH_3-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H ;
Benzophenondicarbonsäure : CO_2H-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H.

Bei der Untersuchung derselben zeigte es sich, dafs das in obi-

ger Weise dargestellte Dimethylphenylmethan ein einheitliches Product ist, oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, dafs ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte. Das *Dimethylbenzophenon* $C_{15}H_{14}O$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, aufserordentlich schönen Krystallen, die nach C. Hintze dem rhombischen Systeme angehören. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Aether, Benzol und conc. Schwefelsäure. Schmelzp. 95°. Wird es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in *Dimethylbenzhydrol* $C_{15}H_{16}O$ über, das aus Alkohol in feinen, weifsen, bei 69° schmelzenden Nadeln krystallisirt, nicht in Wasser, sehr leicht dagegen in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol löslich ist. — Die *Toluylbenzoësäure* $C_{15}H_{12}O_3$ scheidet sich beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze als äufserst gelatinöser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen und Zerreiben ein weifses Pulver bildet. Aus reinem Methylalkohol oder Aceton krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heifsem nur wenig löslich, leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit goldgelber Farbe auf und wird daraus durch Wasser wieder als weifser flockiger Niederschlag abgeschieden. Sie schmilzt bei 222° (uncorr.) und liefert in starker Hitze unter theilweiser Verkohlung nach vorherigem Schmelzen ein weifses wolliges Sublimat. Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz krystallisiren gut. Das *Kaliumsalz* $C_{15}H_{11}KO_3$ bildet büschelförmig gruppirte lange weifse Nadeln. — Die *Benzophenondicarbonsäure* $C_{15}H_{10}O_5$ konnte nicht rein und frei von Toluylbenzoësäure erhalten werden. Ihre Existenz wurde durch eine Verbrennung nachgewiesen, die annähernd stimmende Zahlenwerthe (1) ergab. — *Dichlordimethyl-*

(1) Gef. : 67·61 Proc. C u. 3·85 Proc. H; ber. : 66·67 Proc. C. u. 3·70 Proc. H.

phenylmethan $CH_2(C_6H_4-CH_2Cl)_2$ entsteht durch Einwirkung von Methylal auf Benzylchlorid. Zur Darstellung desselben versetzt man eine Mischung von 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal nach und nach unter Abkühlen in Eiswasser mit circa 25 g concentrirter Schwefelsäure. Sobald sich Salzsäureentwicklung bemerkbar macht, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, die ausgeschiedene zähe weiſse Masse mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt und darauf mit Methylalkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen auſser einem braunen Oel das Dichlordimethylphenylmethan ab, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Methylalkohol leicht rein erhalten wird. Es krystallisirt in weiſsen Blättchen, schmilzt bei 106 bis 108° (uncorr.) und ist fast unzersetzt destillirbar. In Methylalkohol und in Aceton löst es sich leicht, in Chloroform auſserordentlich leicht.

E. Bandrowski (1) erhielt durch Behandlung von Phenylbromäthyl (2) mit Toluol und Zinkstaub einen bei 278 bis 280° siedenden Kohlenwasserstoff $C_6H_5-C_2H_4-C_6H_4-CH_3$. Spec. Gew. = 0·98. Bei Einwirkung von Chromsäuregemisch liefert er hauptsächlich Parabenzoylbenzoësäure (3).

J. Weiler (4) erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Dimethylphenylmethan (5) durch ein glühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr neben Wasserstoff *Methylanthracen* $C_{15}H_{12}$. Zur Reindarstellung wäscht man das Rohproduct mit wenig Aether-Alkohol aus, wodurch unverändertes Dimethylphenylmethan entfernt wird, und krystallisirt alsdann aus Eisessig und Alkohol um. Noch besser führt man in die gut krystallisirende Pikrinsäureverbindung über und zerlegt diese durch Ammoniak. Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und scheidet sich aus deren heiſs gesättigten Lösungen beim Erkalten in fast weiſsen glänzenden Blättchen ab, die stets ein wenig gelblich gefärbt erscheinen. In Chloroform,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1016. — (2) Dieser Bericht S. 388. — (3) Jahresber. f. 1871, 609; f. 1873, 489. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1185. — (5) Dieser Bericht S. 425.

Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht, in Methylalkohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als weifser flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt. Der Schmelzpunkt variirte je nach der angewandten Reinigungsmethode und scheint zwischen 198 und 201° zu liegen. Das Methylanthracen sublimirt in grofsen Blättern, die, wenn sie vollkommen weifs sind, blaue Fluorescenz zeigen. Concentrirte oder rauchende Salpetersäure lösen es in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mäfsigem Erwärmen. Ebenso verhält sich concentrirte oder rauchende Schwefelsäure. Mit Schwefelkohlenstoff versetztes Brom wirkt auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Methylanthracen äufserst heftig ein, indem unter Bromwasserstoffentwicklung gelbe krystallinische Bromverbindungen entstehen. Mit Pikrinsäure liefert das Methylanthracen eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die der Anthracenpikrinsäure täuschend ähnlich ist und schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässerige Alkalien oder Ammoniak zerlegt wird. Beim Kochen der Lösung des Methylanthracens in Eisessig mit Chromsäure entsteht *Anthrachinonmonocarbonsäure* $C_{15}H_8O_4$, welche man leicht durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält. Sie bildet eine gelb gefärbte krystallinische Masse, sublimirt ohne Hinterlassung eines Rückstandes in gelben Nadeln und schmilzt bei 282° (uncorr.). Sie ist in Eisessig, Methylalkohol, absolutem Alkohol sehr schwer löslich, in Petroleum, Benzol, Toluol, Chloroform und Aether fast unlöslich, leicht löslich in Aceton. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weifsen flockigen Niederschlages entfärbt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefert die Anthrachinoncarbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische rothe Färbung. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° geht sie in Anthrachinon über. — Nach O. Fischer (1) entsteht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1195.

das Methylanthracen auch beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans (1) durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte glühende Röhre. Das so dargestellte, durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigte Methylanthracen erwies sich als identisch mit der von Weiler beschriebenen Verbindung. Es schmolz bei 200° und gab bei der Oxydation die von Weiler erhaltene Anthrachinonmonocarbonsäure. Letztere lieferte beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° Anthrachinon und zeigte beim Schmelzen mit Aetzkali ähnliche Farbenerscheinungen wie das Anthrachinon. — *Dibrommethylanthracen* $C_{15}H_{10}Br_2$ erhielt Fischer durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Methylanthracen. Es krystallisirt aus Chloroform und Eisessig in goldgelben Nadeln, sublimirt in grofsen dünnen Nadeln und schmilzt bei 156°.

A. C. Oudemans jr. (2) erhielt durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Podocarpinsäure mit 20 bis 25 Th. Zinkstaub einen von Ihm als *Methanthren* bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$. Bei richtig geleiteter Destillation, wobei man 40 bis 50 cm lange Verbrennungsröhren verwendet, besteht das Destillat Anfangs aus einem fast farblosen Oel, das allmählich erstarrt; wurde jedoch zu hoch erhitzt, so ist das Product gelb bis braun gefärbt und verhältnifsmäfsig arm an Methanthren. Zur Reindarstellung des letzteren löst man das Rohdestillat in kochendem Alkohol, filtrirt und sublimirt die beim Erkalten sich ausscheidende Masse durch Erhitzen auf 100 bis 130° um. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und nochmaliges Sublimiren erhält man es rein. Das Methanthren bildet weifse Blättchen, schmilzt bei 117°, siedet oberhalb 360° und zeigt eine der des Anthracens ähnliche violette Fluorescenz. Es löst sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Weingeist, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Beim Erhitzen verbreitet es einen eigenthümlichen, unangenehmen, dem des geschmol-

(1) Dieser Bericht S. 431. — (2) In der im Jahresber. f. 1873, 641 angeführten Abhandlung, die sich auch in J. pr. Chem. [2] 9, 385 findet.

zenen Asphaltes ähnlichen Geruch. Mit Brom und Salpetersäure liefert es schlecht charakterisirte Derivate. Löst man 4 Th. Methanthren mit etwas mehr als 5 Th. Pikrinsäure in wenig kochendem Alkohol und läfst erkalten, so scheidet sich *Methanthren-Pikrinsäure* $C_{15}H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3O$ in sehr feinen orangefarbenen Krystallnadeln aus, welche in feuchtem Zustande die Farbe des sublimirten Alizarins besitzen, trocken etwas mehr braunroth sind. Schmelzp. 117°. Durch viel Alkohol oder durch Ammoniak wird die Verbindung zersetzt. Beim Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert das Methanthren eine aromatische Säure ($C_{15}H_{10}O_2$?). Trägt man in eine warme Lösung von Methanthren in Eisessig so lange Chromsäure ein, bis sie eine gelbgrüne Farbe angenommen hat und versetzt darauf mit Wasser, so scheidet sich *Methanthrenchinon (Methanthrachinon)* $C_{15}H_{10}O_2$ in gelbrothen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Auswaschen mit Aether erhält man es in mikroskopischen rhombischen Blättchen. Es schmilzt bei 187°, destillirt in höherer Temperatur unverändert, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leicht in Alkohol. Durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure wird es allmählich in *Hydromethanthrenchinon* verwandelt.

O. Fischer (1) hat *Dimethylphenyläthan* CH_3-$CH(C_6H_4$-$CH_3)_2$ durch Einwirkung von Aldehyd auf Toluol dargestellt. Zur Darstellung des Dimethylphenyläthans trägt man in gut abgekühlte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln so viel Paraldehyd ein, dafs die Schwefelsäure davon 1 bis 1$^1/_2$ Proc. enthält und fügt dann allmählich auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol zu, wobei jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis zu verhindern ist. Die gut geschüttelte Masse wird, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in viel Wasser eingegossen, darauf das sich abscheidende Oel abgehoben und mit Aether geschüttelt. Nebenbei tritt immer eine ziemlich bedeutende Menge Harz auf, welches man ebenfalls mit Aether schüttelt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1191.

Wird die ätherische Lösung der fractionirten Destillation unterworfen, so geht bei 295 bis 298° das Dimethylphenyläthan über, welches man mit Natrium trocknet und so leicht rein erhält. Die Ausbeute beträgt etwa die Menge des angewandten Aldehyds. Das Dimethylphenyläthan ist ein angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches bei — 20° nicht erstarrt. Mit kalter rauchender Salpetersäure liefert es eine Nitroverbindung, welche kleine äufserst glänzende Krystalle bildet. Brom wirkt substituirend ein. Beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans durch ein glühendes Rohr entsteht *Methylanthracen* $C_{15}H_{12}$ (s. o.). Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure liefert das Dimethylphenyläthan dieselben Producte, welche Weiler (1) bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans erhielt, nämlich *Dimethylphenylketon* (Schmelzpunkt 94°) und *Toluylbenzoësäure* (Schmelzpunkt 222°); hierbei wird die Methylgruppe, welche vom Aldehyd herrührt, als CO_2 abgespalten. — Neben Dimethylphenyläthan entsteht bei Behandlung von Toluol und Aldehyd mit Schwefelsäure ein bei 350 bis 360° siedender Kohlenwasserstoff in geringer Menge. Die Analyse desselben ergab mit der Formel $C_{25}H_{28}$ übereinstimmende Zahlen. — Dimethylphenyltrichloräthan und Dimethylphenyldichloräthylen hat Kerl dargestellt, die Derivate derselben Fischer untersucht. Zur Darstellung von *Dimethylphenyltrichloräthan* CCl_3-$CH(C_6H_4$-$CH_3)_2$ versetzt man ein Gemisch von 1 Mol. Chloral und etwas mehr als 2 Mol. Toluol unter Umrühren mit concentrirter Schwefelsäure. Es tritt ziemlich starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelrothbraun. Man setzt dann unter Abkühlen so lange Schwefelsäure zu, bis die Masse breiig wird. Das bald fest werdende Product giefst man in viel Wasser, kocht darauf mit Wasser mehrere Male aus, bis alles Chloral entfernt ist, löst in Alkohol oder Aetheralkohol und entfärbt durch Thierkohle. Das Dimethylphenyltrichloräthan krystallisirt gut, löst sich in etwa 2 Th. Aether

(1) Dieser Bericht S. 426.

und in 40 Th. Alkohol, schmilzt bei 89° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Natriumamalgam sowie Zinkstaub und Salzsäure reduciren es. Wird es mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, so geht es in *Dinitrodimethylphenyltrichloräthan* $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$ über. Letzteres bildet schwach gelblich gefärbte, kurze, prismatische, sehr glänzende Kryställchen, die bei 121 bis 122° schmelzen. Das *Dibromdimethylphenyltrichloräthan* $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$ entsteht bei Behandlung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Dimethylphenyltrichloräthan mit 2 Br_2. Die Einwirkung ist nach einigen Tagen beendet. Dampft man den Schwefelkohlenstoff ab und behandelt nun mit etwas Petroleumäther, so erhält man ein weifses Pulver, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzende irisirende Blättchen übergeht. Schmelzp. 148°. Bei Einwirkung von Kalilauge verliert es 1 Mol. HCl. Wird Dimethylphenyltrichloräthan 5 bis 6 Tage lang mit Chromsäuregemisch gekocht, so scheidet sich eine feste Masse aus, die man mit kohlens. Ammoniak auskocht. Salzsäure fällt aus dieser Lösung *Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan* $CCl_3\text{-}CH\langle{}^{C_6H_4\text{-}CO_2H}_{C_6H_4\text{-}CH_3}$. Diese Säure krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in Täfelchen und schmilzt bei 173 bis 174°. Die Alkalisalze derselben krystallisiren gut. Das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz sind flockige schwer lösliche Niederschläge. Bei Behandlung der Säure mit Natriumamalgam tritt Chlor aus. Beim Ausziehen der Säure aus dem rohen Oxydationsproduct dürfen stärkere Alkalien nicht angewendet werden, da sich sonst leicht Salzsäure abspaltet und ein Gemisch von $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ und $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ entsteht, welche Verbindungen sich kaum durch Krystallisation trennen lassen. — Das *Dimethylphenyldichloräthylen* $CCl_2{=}C(C_6H_4\text{-}CH_3)_2$ entsteht leicht beim Kochen von Dimethylphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilauge. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 92° und löst sich in 2 Th. Aether und etwa 35 Th. Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Natriumamalgam, sowie Zinkstaub und

Salzsäure reduciren es. Es liefert eine gut krystallisirende Nitroverbindung.

Nach E. Hepp (1) liefert das *Ditolylmonochloräthan* $CH_2Cl-CH(C_6H_4-CH_3)_2$ (aus Monochloraldehyd und Toluol (2)), das bei der Destillation in Salzsäure und Dimethylstilben (3) zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das *Ditolyläthylen* $CH_2-C(C_6H_4-CH_3)_2$. Letzteres ist ein farbloses, bei 304 bis 305° siedendes, stark lichtbrechendes Oel von hohem spec. Gew. und angenehmem Geruch. Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch Ditolyläthylen so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. des letzteren 1 Mol. Brom verbraucht ist, dann entweicht Bromwasserstoff und es bleibt *Ditolylmonobromäthylen* als farbloses Oel zurück, das aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung (4) erstarrt. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Ditolyläthylen neben Kohlensäure das von Fischer (5) und von Weiler (6) beschriebene *Ditolylketon* $CO(C_6H_4-CH_3)_2$.

E. Hepp (7) hat das *Diphenyltrichlorquarten* $C_3H_2Cl_3-CH(C_6H_5)_2$ (8) untersucht. Zur Darstellung desselben versetzt man ein Gemenge von 4 Th. Benzol und 5 Th. Crotonchloralhydrat unter Umschütteln mit etwa dem dreifachen Volum eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, giefst nach eintägigem Stehen in Wasser, befreit das Product durch Waschen mit heifsem Wasser von unzersetztem Crotonchloral und krystallisirt unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol um. Das Diphenyltrichlorquarten krystallisirt aus Aetheralkohol in farblosen, halbzolllangen Prismen, die nach C. Hintze dem monoklinen Krystallsystem angehören. Axenverhältnifs : a (Klinodiagonale) : b (Orthod.) = 1·0865 : 1. Neigung von a : c = 120° 8′ 7″. Comb. : ∞P . (∞P∞) . 0P. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Axenwinkel ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377. — (3) Jahresber. f. 1873, 381. — (4) Dieser Bericht S. 417. — (5) Dieser Bericht S. 432. — (6) Dieser Bericht S. 427. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1420. — (8) Jahresber. f. 1873, 351.

spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Verticalaxe. Das Diphenyltrichlorquarten schmilzt bei 80° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung. Es löst sich bei 25° in 2 Th. Aether und in 48 Th. absolutem Alkohol. In heifsem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Das beim Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure entstehende *Dinitrodiphenyltrichlorquarten* $C_{16}H_{11}Cl_3(NO_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen schwach gelb gefärbten Tafeln, die in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure liefert die Crotonchloralverbindung die *Diphenyltrichlorquartendisulfosäure*, deren amorphes Baryumsalz $C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6Ba$ durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Bei Einwirkung anderer Reagentien auf Diphenyltrichlorquarten wurden immer dicke, nicht destillirbare Oele erhalten.

Nach Br. Radziszewski (1) kommt dem früher von Ihm (2) *durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol dargestellten Kohlenwasserstoff* die Formel $\frac{C_6H_5}{CH_3}\rangle CH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ zu, da das Phenylbromäthyl (3) der Formel $C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CH_3$ entspricht.

C. Engler und H. Bethge (4) haben das *Diphenyldimethyläthan* $C_{16}H_{18}$ = $\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_3 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_3 \end{array}$ durch Einwirkung von Natrium auf das Bromid und Chlorid des Acetophenonalkohols (5) dargestellt. In beiden Fällen entsteht ein Gemisch flüssiger und fester Producte, aus dem sich durch Filtriren und Umkrystallisiren des festen Theiles aus Aether das Diphenyldimethyläthan isoliren läfst. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 123·5° und sublimirt unzersetzt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 142. — (2) Jahresber. f. 1873, 380. — (3) Dieser Bericht S. 389. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1127. — (5) Dieser Bericht S. 388.

E. Hepp (1) hat *Diäthylstilben* C_2H_5-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-C_2H_5 dargestellt. Dasselbe entsteht (unter molekularer Umlagerung) neben Salzsäure bei der trockenen Destillation von *Diäthylphenylmonochloräthan* CH_2Cl-CH(C_6H_4-C_2H_5)$_2$, welches man durch Behandlung von Aethylbenzol mit Dichloräther und Schwefelsäure erhält (2). Das Diäthylstilben bildet nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 134·5° und destillirt in hoher Temperatur unzersetzt. Es ist in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Die bei Einwirkung von Brom auf den in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff entstehenden Substitutionsproducte konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 und 3½ Vol. Wasser) liefert das Diäthylstilben neben viel (durch Zinn und Salzsäure zu entfernender) Nitrosäure Terephtalsäure, wonach zuerst die Säure CO_2H-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CO_2H entsteht, die bei weiterer Oxydation in Terephtalsäure übergeht. — Hepp hat ferner *Tetramethylstilben* $(CH_3)_2C_6H_3$-CH=CH-$C_6H_3(CH_3)_2$ erhalten durch trockene Destillation des bei Behandlung eines Gemenges von Xylol und Dichloräther mit Schwefelsäure entstehenden *Tetramethyldiphenylmonochloräthans* CH_2Cl-CH[$C_6H_3(CH_3)_2$]$_2$ (2). Aus dem zwischen 325 und 340° siedenden Theile des flüssigen Rohproductes krystallisirt bei längerem Stehen Tetramethylstilben aus, das man durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet glänzende Krystallflitter, schmilzt bei 105 bis 106° und ist unzersetzt flüchtig. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich das Tetramethylstilben direct mit Brom und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine glänzende Nadeln aus, die in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1414. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377 und diesen Bericht S. 416.

sind. Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht in ziemlich grofser Menge ein damit isomeres *flüssiges Tetramethylstilben*, das bei etwa 335° siedet. Es konnte nicht ganz frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird dadurch entfärbt, dann entweicht Bromwasserstoff und nach dem Abfiltriren von Spuren von Tetramethylstilbenbromid bleibt ein farbloses Oel, das auch bei längerem Stehen an der Luft nicht erstarrt. Aus festem Parabromtoluol dargestelltes Xylol lieferte bei Behandlung mit Dichloräther und Schwefelsäure ein Tetramethyldiphenylmonochloräthan, aus dem bei trockener Destillation ebenfalls viel eines flüssigen und wenig eines festen Tetramethylstilbens erhalten wurde. Letzteres ist isomer mit dem oben beschriebenen, insofern es bei 157° schmelzende glänzende Blättchen bildet und in allen Lösungsmitteln weniger löslich ist. Bei 24stündigem Kochen von gewöhnlichem Tetramethylstilben mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 vom spec. Gew. 1·4 und 3 Vol. H_2O) entsteht Xylylsäure (1, 2, 4) vom Schmelzp. 122°, wonach das Tetramethylstilben aus Steinkohlentheeröl zum gröfsten Theil wenigstens aus der Modification besteht, in der die CH-Gruppe Platz 1, die Methylgruppen die Plätze 2 und 4 einnehmen.

G. Schultz (1) theilte Seine (2) Untersuchung über *Paradiphenylbenzol* $C_{18}H_{14}$ ausführlicher mit. Er wies nach, dafs das beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr entstehende Diphenylbenzol vom Schmelzpunkt 205° mit dem von Riese (3) beschriebenen Paradiphenylbenzol identisch ist. Schultz fand die Dampfdichte des aus Benzol dargestellten Paradiphenylbenzols = 8·43. — Es wurde schon früher (2) erwähnt, dafs beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr noch ein bei 85° schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht. Letzterer ist isomer mit dem Paradiphenylbenzol.

(1) Ann. Chem. 174, 230. — (2) Jahresber. f. 1873, 382. — (3) Jahresber. f. 1870, 559; f. 1872, 360.

Schultz bezeichnet ihn als *Isodiphenylbenzol.* Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt er in langen, sternförmig gruppirten weifsen Nadeln, die bei 85° schmelzen. Er siedet bei etwa 360°. Dampfdichte = 8·29. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Bei Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure liefert er Benzoësäure.

E. Schmidt (1) bestätigt die Angaben von Schultz (s. o.) über das *Paradiphenylbenzol.* Nach Schmidt wird das Paradiphenylbenzol in Schwefelkohlenstofflösung durch Brom nur sehr wenig oder gar nicht angegriffen. Dagegen erhielt Er bei Einwirkung von Brom auf Paradiphenylbenzol unter Wasser einen in feinen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Analyse Zahlen ergab, welche zwischen den von einem Tri- und Tetrasubstitutionsproduct geforderten lagen.

E. Schmidt (2) machte Mittheilung über *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ (3), welches Er auf folgende Weise aus einem Rohanthracen vom Schmelzpunkt 207 bis 208° darstellte. Die filtrirte Lösung von 40 bis 50 g Rohanthracen in 5 l Alkohol von 95 Proc. wurde mit 30 g Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. längere Zeit gekocht. Dabei schied sich eine Verbindung von Dinitroanthrachinon mit Chrysen (4) ab, aus welcher durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Chrysen erhalten wurde. Letzteres krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in gut ausgebildeten farblosen Täfelchen, welche ebenso wie die Lösung eine intensive rothviolette Fluorescenz zeigen. Die Krystalle gehören nach Messungen von Hahn dem rhombischen System an. Axenverhältnifs : a : b : c = 1 : 1·376 : 2·490. Comb. : P . 0P. Es ist die Neigung von P : P an der vorderen Endkante = 150·5°,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1865. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 250 u. 270; zum Theil : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 200. — (3) Jahresber. f. 1870, 572; f. 1873, 393. — (4) Neben diesem Körper erhielt Schmidt bei Nitrirung des Rohanthracens in alkoholischer Lösung noch mehrere andere Verbindungen, welche identisch zu sein scheinen mit denen, die durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen entstehen.

an der seitlichen Endkante = 79·5°, an den Randkanten = 144°. Das Chrysen schmilzt bei 250°, sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen und siedet weit über 360°. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure ist es in der Kälte nur sehr wenig löslich, beträchtlich leichter löst es sich, namentlich in beiden letzteren Lösungsmitteln, beim Kochen. — Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{18}H_{12}$, $C_6H_3(NO_2)_3O$ erhält man in langen rothen Nadeln beim Verdunsten einer Mischung nicht zu concentrirter Lösungen von Chrysen und Pikrinsäure in Benzol. — Das in oben angegebener Weise dargestellte, durch Auskochen und Auswaschen mit Alkohol gereinigte *Dinitroanthrachinon-Chrysen* $C_{18}H_{12}$, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ bildet feine rothe Nadeln, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 294° und löst sich nur spurenweise in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, etwas leichter in Eisessig. Bei Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chromsäure spaltet sich Dinitroanthrachinon ab, während das Chrysen weiter umgewandelt wird. Bei Behandlung mit Zinn und Salpetersäure entstehen Chrysen und Reductionsproducte des Dinitroanthrachinons. Während das Dinitroanthrachinon-Chrysen bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in rothen Nadeln sublimirt, spaltet es sich bei stärkerem Erhitzen gröſstentheils unter Abscheidung von Kohle in Chrysen und eine flüchtigere gelbrothe Verbindung, welche bei der Analyse 75·01 und 75·51 Proc. C, 3·86 und 3·90 Proc. H und 4·60 Proc. N ergab. Das Dinitroanthrachinon-Chrysen wurde früher von Bolley und Tuchschmid (1) als Nitroanthracen beschrieben. — Bei Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chrysen scheidet sich allmählich *Dibromchrysen* $C_{18}H_{10}Br_2$ in weiſsen Nadeln aus, das durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht zu reinigen ist. Es schmilzt bei 273°, sublimirt unzersetzt in Nadeln und löst sich in allen Lösungsmitteln sehr wenig. Nur siedendes Benzol löst es etwas leichter; beim Erkalten dieser Lösung scheidet es

(1) Jahresber. f. 1870, 518.

sich in wohlausgebildeten glänzenden weifsen Nadeln aus. Beim Kochen mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge bleibt es unverändert, erst beim Erhitzen damit auf 170 bis 180° scheint Zersetzung einzutreten unter Bildung von Bromkalium und Regeneration von Chrysen. Auch beim Erhitzen des Dibromchrysens mit Aetzkalk wird Chrysen in beträchtlicher Menge regenerirt. Beim Kochen von Dibromchrysen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Brom Chrysochinon. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Dibromchrysen ein, erwärmt man aber auf 100°, so entsteht unter Bildung einer Sulfosäure eine carmoisinrothe Lösung. Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Wirkung auf Dibromchrysen, aber von rauchender Salpetersäure wird es unter Abspaltung von Brom gelöst; Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelbes Pulver, welches ein von dem unten beschriebenen verschiedenes *Tetranitrochrysen* zu sein scheint. Gepulvertes Chrysen absorbirt dampfförmiges Brom, indem eine gelbbraune Masse entsteht, aus welcher man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol feine weifse Nadeln erhält. Diese scheinen der Analyse nach (gefunden : 36·48 und 36·29 Proc. C, 1·64 und 1·49 Proc. H, 61·97 und 62·12 Proc. Br) ein Gemenge von *Tetrabromchrysen* und weiteren Substitutionsproducten zu sein. — Chlor wirkt in der Kälte auf gepulvertes Chrysen nicht ein, aber beim Ueberleiten von Chlor über auf 100° erhitztes Chrysen entsteht *Dichlorchrysen* $C_{18}H_{10}Cl_2$, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in zarten weifsen Nadeln erhält. Es schmilzt unzersetzt bei 267° und sublimirt in Nadeln. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es selbst beim Kochen fast nicht löslich, leichter in siedendem Benzol. Gegen Reagentien verhält es sich wie das analoge Bromderivat. Leitet man Chlor über Chrysen, das auf 160 bis 170° erhitzt ist, bis die heftige Salzsäureentwicklung ziemlich aufgehört hat, so entsteht eine harzige Masse, aus welcher man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol feine Nadeln erhält, welche *Trichlorchrysen* $C_{18}H_9Cl_3$ zu sein scheinen. In Alkohol, Aether, Chloro-

form lösen sich die Krystalle selbst beim Kochen nur wenig auf, reichlicher in siedendem Benzol. Sie schmelzen oberhalb 300°. — Das reine weiſse Chrysen wird beim Kochen mit (häufiger erneuten Mengen) Alkohol und Salpetersäure sehr langsam in *Mononitrochrysen* $C_{18}H_{11}(NO_2)$ verwandelt. Sehr leicht dagegen erhält man letzteres, wenn man möglichst fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Mononitrochrysen bildet dicke, sternförmig gruppirte Prismen, schmilzt bei 209° und sublimirt unzersetzt in langen gelben Nadeln. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, leichter in Benzol und Eisessig. Kocht man fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew., so entsteht der von Laurent als „nitrite de chrysénase" bezeichnete Körper, der ein Gemenge von *Dinitrochrysen* mit Mono- und Tetranitrochrysen ist. Unterwirft man dieses Gemenge der Sublimation, so verkohlt das Tetranitrochrysen, während Dinitrochrysen und geringe Mengen von Mononitrochrysen sublimiren, die sich leicht durch Benzol oder Eisessig trennen lassen. Aus letzterem krystallisirt das Dinitrochrysen in feinen gelben Nadeln, welche erst über 300° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist es kaum löslich, etwas mehr in Eisessig. Das *Tetranitrochrysen* $C_{18}H_8(NO_2)_4$ entsteht aus obigen Nitroderivaten durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder längeres Kochen mit sehr concentrirter Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben Nadeln, ist in Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich auch wenig in Eisessig, schmilzt oberhalb 300° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. — Ein Hydrür des Chrysens konnte weder durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200° erhalten werden. — Die Richtigkeit der Behauptung von Schmidt (1), daſs C. Liebermann (2) bei Seiner Untersuchung über Chrysen ein unreineres Material

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1867. — (2) Jahresber. f. 1870, 572.

verwendet habe, stellt Liebermann (1) in Abrede und reclamirt für Seine Untersuchung die Priorität, worauf Schmidt (2) erwidert.

G. Schultz (3) erhielt als *Nebenproduct bei der Darstellung des Diphenyls* nach der Fittig'schen (4) Methode einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse der Formel $C_{18}H_{12}$ entsprechende Zahlen ergab. Destillirt man das nach dieser Methode erhaltene Rohproduct, so folgt nach dem Diphenyl über 360° ein gelbes bromhaltiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen der Kohlenwasserstoff abscheidet, der aus Alkohol in langen, bei 196° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Er entsteht auch durch Erhitzen des Oels mit Natrium. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht.

W. Hemilian (5) hat das von Kekulé und Franchimont (6) beschriebene *Triphenylmethan* $CH(C_6H_5)_3$ erhalten durch 4stündiges Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol, Benzol und Phosphorsäureanhydrid auf 130 bis 140°. Zur Reindarstellung des Triphenylmethans wird der Röhreninhalt mit Wasser gewaschen und darauf destillirt, wobei es über 360° als hellgelbes Oel übergeht, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung eines in geringer Quantität beigemengten Oeles werden die Krystalle mit kaltem Weingeist gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt circa 50 Proc. des angewandten Benzhydrols. Bezüglich der Eigenschaften des Triphenylmethans bestätigt Hemilian die Angaben von Kekulé und Franchimont. Die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylmethan sich bildende, sehr leicht lösliche *Triphenylmethantrisulfosäure* liefert ein leicht lösliches *Baryumsalz*, das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung vollständig gefällt wird und lufttrocken die Zusammensetzung $[CH(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$ hat. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali entsteht ein in Aether

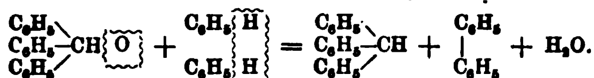
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1407. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1521. — (3) Ann. Chem. 174, 228. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1208. — (6) Jahresber. f. 1872, 377.

leicht löslicher, in farblosen Nadeln krystallisirender phenolartiger Körper, welcher an der Luft sich schnell roth färbt und theilweise verharzt. Beständiger ist die aus dem Phenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellte, in dünnen farblosen Blättchen krystallisirende, bei 180° schmelzende Acetylverbindung. — Rauchende Salpetersäure löst Triphenylmethan leicht schon in der Kälte und aus der dunkelgelben Lösung fällt Wasser ein zähes gelbes Oel. Bei Behandlung desselben mit wenig Chloroform hinterbleibt das gebildete *Trinitrotriphenylmethan* $CH(C_6H_4.NO_2)_3$ als hellgelbes Pulver. Es ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Aceton und Benzol dagegen leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen gelben Schuppen, schmilzt bei 203° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne Verpuffung. — Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol. Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff 2 Atome Brom, so entweicht Bromwasserstoff und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein braunes Oel, das bei Behandlung mit Wasser zu einer festen Masse von *Triphenylcarbinol* $(C_6H_5)_3C$-OH erstarrt (1). Zur Entfernung geringer Mengen brauner schmieriger Körper behandelt man das Rohproduct mit Petroleumäther, der es farblos hinterläfst. Noch leichter erhält man das Triphenylcarbinol, indem man Triphenylmethan so lange mit Chromsäuregemisch kocht, bis die oben schwimmende ölige Schicht krystallinisch geworden ist. Nach dem Waschen mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol ist es rein. Es schmilzt bei 157°, siedet über 360° unzersetzt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und krystallisirt bei langsamem Verdampfen der Lösungsmittel in glänzenden harten sechsseitigen Platten. Nach Messungen von Hintze gehören die Krystalle dem monoklinen System an. Axenverhältnifs : a (Klinodiagonale) : b (Orthod.) : c = 0·75188 :

(1) Wendet man auf 1 Mol. Triphenylmethan mehr als 2 Atome Brom an, so erhält man eine braune schmierige Masse, die nicht krystallisirt und sich unter stürmischer Entwicklung von Bromwasserstoff beim Erhitzen zersetzt.

1 : 0·62971. Neigung von a : c = 119°41'50". Comb. : ∞P . P . 0P . — 3P∞ . — 2P∞. Das Triphenylcarbinol läfst sich mit Natronkalk unverändert destilliren. Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Natriumamalgam wirken darauf nicht ein. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe und wird daraus durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Brom und Salpetersäure geben schwer zu reinigende Substitutionsproducte. Die bei Behandlung von Triphenylcarbinol mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehenden Aether werden schon durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt. Bei Destillation des Essigsäureäthers entsteht unter theilweiser Verkohlung Essigsäure und Triphenylmethan. — Beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in wasserfreiem Toluol mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine unlösliche pulverige *Natriumverbindung*, die sehr hygroskopisch ist und mit Wasser sofort in Aetznatron und Triphenylcarbinol zerfällt. — Beim Vermischen von PCl_5 mit Triphenylcarbinol erwärmt und verflüssigt sich die Masse und es destillirt unter Chlorwasserstoffentwicklung Phosphoroxychlorid über. Das zurückbleibende *Triphenylmethanchlorür* $(C_6H_5)_3CCl$ erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Beim Erhitzen auf 150° beginnt es sich unter Chlorwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich langsam, mit kochendem sofort in Salzsäure und Triphenylcarbinol. Kocht man das Chlorür mit absolutem Alkohol und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich der gebildete *Triphenylcarbinoläthyläther* $(C_6H_5)_3C(OC_2H_5)$ als farbloses Oel aus, das nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Er ist in Aether, Benzol und heifsem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in kleinen undeutlichen Krystallen aus, die bei 78° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in einem Luftstrome unzersetzt destilliren. — Beim Erhitzen auf ca. 200° zersetzt sich das Triphenylmethanchlorür in Salzsäure und *Diphenylphenylenmethan* $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)$. Letzteres ist in Aether und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in heifsem Alkohol und kochendem Eisessig leicht lös-

lich. Aus Eisessig krystallisirt es in seideglänzenden feinen verfilzten Nadeln, schmilzt bei 138° und destillirt unzersetzt bei einer sehr hohen Temperatur. — Erhitzt man Triphenylcarbinol mit Benzol und P_2O_5, so entsteht Triphenylmethan und Diphenyl; Bildung von Tetraphenylmethan konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft demnach gemäfs der Gleichung:



Trägt man in eine kochende Lösung von Triphenylmethanchlorür in Benzol Zink ein, so entwickelt sich heftig Chlorwasserstoff und bei Destillation des Productes geht nur Benzol und Diphenylphenylenmethan über, während viel Kohle hinterbleibt.

Nach W. Hemilian (1) entsteht bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von Benzhydrol in Toluol mit Phosphorsäureanhydrid in nahezu theoretischer Menge *Diphenylmethylphenylmethan* $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4\text{-}CH_3)$. Der durch mehrmalige Destillation gereinigte Kohlenwasserstoff ist eine farblose, schwach aber eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die erst bei sehr hoher Temperatur siedet und auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die bei Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom entstehenden Derivate sind schwer zu reinigen. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht daraus eine *Oxysäure* $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\frac{OH}{C_6H_4\text{-}CO_2H}$, welche man durch Auskochen des Reactionsproductes mit viel Barytwasser und Zersetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure als weifses Pulver erhält. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Nadeln. Sie schmilzt bei 187° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das *Baryumsalz* $(C_{20}H_{15}O_3)_2Ba + 7\,H_2O$ scheidet sich bei langsamem Erkalten der (durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreiten) Lösung in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, zolllangen Nadeln

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1209.

aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheiden sich beim Eindampfen der Lösungen als schweres, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab.

Nach E. Hepp (1) entsteht bei der trockenen Destillation des bei Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Mesitylen und Dichloräther oder Monochloracetal resultirenden *Hexamethyldiphenylmonochloräthans* (2) in geringer Menge ein ziemlich hochsiedendes Oel, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens (3) zeigt und höchst wahrscheinlich *Hexamethylisostilben* $CH_2=C[C_6H_2(CH_3)_3]_2$ ist. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird dadurch zuerst entfärbt, dann entweicht Bromwasserstoff und es hinterbleibt ein bei längerem Stehen an der Luft theilweise erstarrendes Oel. Man erhält so Prismen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. Das Oel scheint sich bei der Destillation theilweise zu zersetzen.

W. Smith und J. M. Poynting (4) erhielten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von *Isodinaphtyl* (5) in Schwefelkohlenstoff einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10}Cl_4$ und bei Behandlung von Isodinaphtyl mit Brom eine Verbindung, deren Analyse einen der Formel $C_{20}H_7Br_7$ entsprechenden Bromgehalt ergab. Beide Körper sind weiſs, amorph, leicht löslich in Aether, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen von Isodinaphtyl mit Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, die sich leicht in Wasser löst und nach Smith und Poynting schon bei niederer Temperatur in kleinen Nadeln sublimirt. Ihre wässerige Lösung fluorescirt hellblau.

J. Grabowski (6) hat *Dinaphtylmethan* $CH_2(C_{10}H_7)_2$ durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377 und diesen Bericht S. 416. — (3) Dieser Bericht S. 416. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 854. — (5) Jahresber. f. 1870, 568. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1605.

Behandlung von Naphtalin mit Methylal und Schwefelsäure dargestellt. Da die Wirkung der letzteren außerordentlich stark ist, verfährt man bei der Darstellung des Dinaphtylmethans am besten in folgender Weise. Eine Lösung von 5 Th. Naphtalin in 20 Th. Chloroform vermischt man mit 1 Th. Methylal und setzt unter beständigem Abkühlen und starkem Schütteln 10 Th. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu. Die Mischung bleibt dann unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Darauf versetzt man mit ca. 30 Th. Wasser, destillirt das Chloroform ab und kocht den auf einem Tuch gesammelten und ausgewaschenen Rückstand mit Aether aus. Das beim Destilliren der ätherischen Lösung hinterbleibende Product wird aus einer Retorte destillirt, bis die Temperatur über 300° steigt; darauf wird die Retorte abgekühlt und die pechartige schwarze Masse aus einer kleineren Retorte weiter destillirt. Das Destillat erstarrt in Berührung mit Alkohol zu einer krystallinischen Masse, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Bei der ersten Krystallisation setzt sich zuerst ein braunes Oel ab, von dem man die klare Lösung abgießt, wodurch eine raschere Reinigung erreicht wird. Die Ausbeute an Dinaphtylmethan ist kaum der Menge des angewandten Methylals gleich. Das Dinaphtylmethan krystallisirt aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen, schmilzt bei 109°, destillirt über 360° unzersetzt und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu vertragen, da die bei der ersten Krystallisation sich zuerst absetzende ölige Masse beim Destilliren durch eine glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel Dinaphtylmethan liefert. Es ist in Aether, Chloroform und Benzol sehr löslich und löst sich in circa 15 Th. siedendem und 120 Th. kaltem Alkohol. Selbst bei 20stündigem Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 140° bleibt es fast vollkommen unverändert. Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure liefert es eine Sulfosäure. — Die *Dinaphtylmethanpikrinsäure* $C_{21}H_{16}$, $2\,C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ erhält man durch Auflösen von 1 Mol. Dinaphtylmethan und 2 Mol. Pikrinsäure in möglichst wenig siedendem Chloroform und Vermischen beider Lösungen. Beim Erkalten setzen sich

rothgelbe Prismen ab, die man mit Chloroform auswäscht. Sie schmilzt bei 142 bis 143°, verpufft schwach beim Erhitzen und wird durch Alkalien leicht zersetzt. — Dinaphtylmethan wird durch Salpetersäure (selbst gewöhnliche) sehr leicht nitrirt. Es löst sich in 10 Th. kalter rauchender Salpetersäure sehr bald auf und nach 12 bis 14 Stunden setzt sich das gebildete *Tetranitrodinaphtylmethan* $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$ in kleinen rhombischen, fast farblosen Krystallen ab, die nach dem Auswaschen und Auskochen mit Eisessig und Alkohol rein sind. Es färbt sich am Licht goldgelb, scheint sich bei 260 bis 270° zu zersetzen ohne zu schmelzen und verpufft schwach beim Erhitzen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Anilin. — *Dibromdinaphtylmethan* $C_{21}H_{14}Br_2$ erhält man durch Versetzen einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Dinaphtylmethan mit 2 Mol. Brom, wobei man mit Wasser kühlt. Das Rohproduct wird zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol gewaschen und aus wenig Benzol umkrystallisirt. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es besser, nach dem Auflösen in Benzol etwa die Hälfte Alkohol zuzusetzen. Es krystallisirt aus Alkohol-Benzol in zu Warzen vereinigten farblosen kurzen Nadeln, schmilzt bei 193° und zersetzt sich zum kleineren Theil beim Destilliren. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Chloroform viel leichter löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert.

E. Hepp (1) erhielt durch trockene Destillation von *Dinaphtylmonochloräthan* (aus Monochloraldehyd und Naphtalin (2)) ein über 360° siedendes Oel, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. Es verbindet sich mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung zu einem zähflüssigen Oel. Aus seinem Verhalten bei der Oxydation durch Salpetersäure, wobei es wie das Methylnaphtalin (3) eine schlecht charakterisirte Nitrosäure liefert,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1419. — (2) Jahresber. f. 1873, 377. — (3) Jahresber. f. 1870, 564.

schliefst Hepp, dass es als *Dinaphtylstilben* $C_{10}H_7$-CH=CH-$C_{10}H_7$ zu betrachten sei.

C. Engler und H. E. Berthold (1) erhielten das schon früher von Engler und Heine (2) dargestellte *Triphenylbenzol* $C_{24}H_{18}$ durch Behandlung von Acetophenon mit Chlorwasserstoff. Sättigt man Acetophenon mit trockenem Chlorwasserstoff und läfst bei lauwarmer Temperatur mehrere Tage stehen, so scheidet sich Triphenylbenzol in reichlicher Menge ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit liefert bei erneuter Behandlung mit Salzsäure wieder Triphenylbenzol und läfst sich durch Wiederholung der Operation circa 60 Proc. des angewandten Acetophenons in festes Product verwandeln. Aus der letzten Mutterlauge läfst sich eine weitere Menge durch verdünnten Alkohol fällen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus Aether erhält man das Triphenylbenzol rein in farblosen durchsichtigen Krystallen, welche nach Messungen von v. Fritsch dem rhombischen System angehören. Axenverhältnifs : a (Brachydiagonale) : b : (Makrod.) : c = 0·77219 : 1 : 0·44075. Comb. : $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \infty \bar{P}2 . \breve{P}\infty . 0P$. Die Krystalle sind meist tafelartig nach $\infty\breve{P}\infty$; 0P tritt nur als schmale Leiste auf. Es ist der Winkel von $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 127^0 40' 30''$; $\infty\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 119^0 43'$. Das Triphenylbenzol schmilzt bei 169 bis 170° und siedet oberhalb des Siedepunktes des Schwefels. Es ist schwer löslich in wässerigem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. *Monobromtriphenylbenzol* $C_{24}H_{17}Br$ entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Triphenylbenzol und Brom in Schwefelkohlenstoff und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als Harz, aus dem man es durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, bei 104° schmelzenden Nädelchen erhält.

J. Weiler (3) hat das *Diphenylphenylmethan* $CH_2(C_6H_4$-$C_6H_5)_2$ dargestellt. 15 g Diphenyl werden in 250 g Eisessig gelöst,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1123. — (2) Jahresber. f. 1873, 490. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1188.

hierauf 5 g Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaction mit ein wenig einer Mischung gleicher Volume Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden, 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 g Eisessig und 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12 stündigem Stehen weitere 200 g Schwefelsäure. Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene gut ausgewaschen und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem alles unveränderte Diphenyl übergegangen ist, steigt die Dampftemperatur schnell bis über 360° und destillirt das Diphenylphenylmethan über. Dasselbe wird in Benzol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei es sich in kleinen farblosen glänzenden durchsichtigen Krystallen ausscheidet, die nach C. Hintze dem monoklinen Systeme angehören. Schmelzp. 162° (uncorr.). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit blauer Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigt; durch Wasser wird diese Lösung wieder entfärbt. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf. Es verbindet sich mit Pikrinsäure nicht. Wird es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekocht, so geht es in *Diphenylphenylketon (Diphenylbenzophenon)* $C_{25}H_{18}O$ über. Dieses zeigt ein äußerst geringes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus seinen Lösungen meist in körnigen Aggregaten aus. Einmal wurde beim Umkrystallisiren aus Aceton die Bildung von kleinen, büschelförmig gruppirten Nädelchen beobachtet. Es ist unlöslich in Wasser, in Benzol leicht, in Aceton und Eisessig schwerer, in Alkohol und Aether schwer löslich. Schmelzp. 226° (uncorr.). Wird es mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in *Diphenylbenzhydrol* $C_{25}H_{20}O$ über, das in weißen, bei 151° (uncorr.) schmelzenden Nädelchen krystallisirt und in Alkohol und Benzol außerordentlich leicht löslich ist.

J. Riban (1) hat *Tetraterebenthen* $C_{40}H_{64}$ erhalten durch Behandlung von Terebenthen mit Antimonchlorür. Zur Darstellung des Tetraterebenthens versetzt man Terebenthen unter Umschütteln mit Antimonchlorür in der Weise, daſs die Temperatur nicht über 50° steigt, unterbricht die Operation, wenn nur noch schwache Wärmewirkung stattfindet, behandelt das Product zuerst mit kaltem, dann mit heiſsem absolutem Alkohol, löst den festen Rückstand in Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und erhitzt die hinterbleibende feste Masse eine Stunde lang im Vacuum auf 240°. Das so erhaltene Tetraterebenthen gleicht dem Colophonium, ist amorph, brüchig, blaſs citronengelb, vollkommen durchscheinend, besitzt einen muscheligen Bruch, läſst sich zu einem weiſsen Pulver zerreiben und wird beim Reiben elektrisch. Es ist fast unlöslich in Alkohol, löst sich dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum und Terpentinöl und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als farbloser Firniſs. Es ist rechtsdrehend, $\alpha j = + 20°$. Spec. Gew. bei 0° = 0·977. Es erweicht gegen 100° und siedet bei beginnender Rothgluth unter Zersetzung, wobei ein bei 176° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Colophen $C_{20}H_{32}$ und andere in Alkohol lösliche, hochsiedende Producte entstehen. Das gepulverte Tetraterebenthen absorbirt, namentlich beim Erwärmen, Sauerstoff aus der Luft; dabei entsteht jedoch keine Säure. — Behandelt man fein gepulvertes Tetraterebenthen unter zeitweiligem Zerreiben des Productes so lange mit trockenem Chlorwasserstoff, bis keine Gewichtsvermehrung mehr eintritt, so erhält man das *Monochlorhydrat* $C_{40}H_{64}$, HCl. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Tetraterebenthens entsteht das *Dichlorhydrat* $C_{40}H_{64}$, 2 HCl resp. *Dibromhydrat* $C_{40}H_{64}$, 2 HBr. Das Dichlorhydrat erhält man durch Verdampfung des Aethers und Erhitzen des Rückstandes im Vacuum auf 100° als brüchige, leicht zerreibliche Masse.

(1) Compt. rend. 79, 389; Bull. soc. chim. [2] 22, 253.

Aromatische Alkohole.

J. Guareschi (1) hat *Benzylalkohol* aus Benzamid dargestellt durch Eintragen von Natriumamalgam in eine mit etwas Wasser versetzte, kalt gehaltene, ätherische Lösung des Amids, wobei die Flüssigkeit durch Salzsäure stets sauer erhalten wurde. Dabei bildete sich eine kleine Menge von Benzaldehyd. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach gemäfs der Gleichung $C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_4 = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH + NH_3$ und ist die Ausbeute an Benzylalkohol eine gute.

Br. Radziszewski (2) hat den von Emmerling und Engler (3) beschriebenen *secundären Aethylbenzolalkohol* $C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ aus Phenylbromäthyl (4) dargestellt. Phenylbromäthyl wird in dem doppelten Volum Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge von trockenem essigs. Silber versetzt. Das Gemisch erwärmt sich bedeutend und es entsteht neben Bromsilber und etwas Styrol der *Essigsäureäther des secundären Aethylbenzolalkohols*, den man durch anhaltendes Auswaschen mit Eisessig aus dem Bromsilber auszieht. Der Aether zersetzt sich beim Fractioniren theilweise in *Styrol* und Essigsäure. Er siedet bei 213 bis 216°, besitzt einen angenehmen Geruch nach Jasmin und hat ein spec. Gew. = 1·05 bei 17°. Bei Einwirkung von concentrirter alkoholischer Kalilauge entsteht überwiegend Styrol und Metastyrol, aber beim Erwärmen des Aethers mit wässeriger Natronlauge, die mit etwas Alkohol versetzt ist, erhält man den secundären Aethylbenzolalkohol. Er siedet constant bei 202 bis 204° und liefert bei der Oxydation Acetophenon. Der nach den Angaben von Emmerling und Engler dargestellte Alkohol siedet nach Fr. Miazga ebenfalls bei 202 bis 204° und liefert beim Eintropfen in Acetylchlorid vorwiegend Essigsäure und *Phenylchloräthyl*, aus dem bei Behandlung mit essigs. Silber ein mit dem oben beschriebenen identischer Aether entsteht.

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 465; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 140. — (3) Jahresber. f. 1871, 462. — (4) Dieser Bericht S. 389.

Ph. Barbier (1) erhielt bei der Destillation von *Benzylsulfid* (2) neben Stilben einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}S$, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol weifse glänzende Blättchen bildet, bei 168 bis 169° schmilzt und leicht sublimirt. Mit Fritzsche's (3) Reagens liefert er hellgelbe rhombische Blättchen, mit Pikrinsäure eine sehr unbeständige, in feinen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung und bei Oxydation mit Chromsäure Benzaldehyd.

C. Schöller (4) hat versucht, durch Einwirkung von *Methyljodid auf Benzylsulfid* Dibenzylmethylsulfinjodid darzustellen, erhielt jedoch an dessen Stelle ein Gemenge von *Benzyldimethylsulfinjodid* und *Trimethylsulfinjodid.* Läfst man ein Gemenge von 2 Th. Methyljodid und 3 Th. Benzylsulfid 2 Tage lang stehen oder digerirt es 10 Stunden lang bei 100°, so erhält man ein rothbraunes Oel. Man schüttelt dasselbe mit Wasser, filtrirt von einer öligen Masse durch ein benetztes Filter ab, führt die in Lösung befindlichen Jodide durch Schütteln mit Chlorsilber in Chloride über und fällt fractionirt mit Platinchlorid. Zuerst scheidet sich hierbei das *Benzyldimethylsulfinplatinchlorid* $[C_7H_7(CH_3)_2SCl]_2PtCl_4$ in langen orangerothen Nadeln aus, zuletzt das von Cahours (5) beschriebene *Trimethylsulfinplatinchlorid* $[(CH_3)_3SCl]_2PtCl_4$. Es setzten sich demnach Methyljodid und Benzylsulfid um zu Benzyljodid und Methylsulfid :



$$2\,CH_3J + (C_7H_7)_2S = 2\,C_7H_7J + (CH_3)_2S.$$

Das Methylsulfid verbindet sich dann einerseits mit Benzyljodid zu Benzyldimethylsulfinjodid $C_7H_7(CH_3)_2SJ$ und andererseits mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ$. Bei dieser Reaction wird höchstens die Hälfte des entstandenen Benzyljodids zur Bildung von Sulfinverbindungen verbraucht, die andere Hälfte hinterbleibt in der oben erwähnten öligen Masse. Aus letzterer stellte Schöller durch Destillation mit Wasserdämpfen und

(1) Compt. rend. 78, 1772. — (2) Jahresber. f. 1865, 546. — (3) Jahresber. f. 1867, 602. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1274. — (5) Jahresber. f. 1865, 477.

Digestion des Destillats mit Ammoniak *Tribenzylamin* (1) dar. — Die Einwirkung von *Aethyljodid auf Benzylsulfid* verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Digerirt man das Gemenge bei 100° und verfährt weiter wie oben angegeben, so erhält man das in Nadeln krystallisirende *Benzyldiäthylsulfinplatinchlorid* $[C_7H_7(C_2H_5)_2SCl]_2PtCl_4$.

Phenole.

C. Liebermann (2) machte Mittheilung über einige *bei Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure auf Phenole entstehende Farbstoffe.* Das zur Darstellung dieser Körper erforderliche Reagens erhält man durch Eintragen von 5 Proc. salpetrigs. Kalium in reine concentrirte Schwefelsäure und Schütteln zur Absorption der Dämpfe. Unter sehr wenig abweichenden Bedingungen entstehen bei Behandlung von Phenolen mit diesem Reagens verschiedene, sehr schwer von einander trennbare Farbstoffe, welche nicht krystallisiren. Ihre Reinheit läfst sich am besten aus den Farbtönen der alkalischen Lösung erkennen. Es ist für die Darstellung reiner Verbindungen nöthig, Temperatur und Mengenverhältnisse auf's Genaueste einzuhalten und in öfter wiederholten kleineren Operationen statt im Grofsen zu arbeiten. Die Darstellung des *Phenolfarbstoffes* geschieht in folgender Weise. 5 g Phenol werden mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemischt, um die Bildung von Phenolparasulfosäure zu verhindern. Darauf versetzt man mit 20 g des Reagenses, das man im Laufe von etwa 15 Minuten unter Umschütteln in solchen Antheilen zusetzt, dafs die Temperatur dauernd auf 40 bis 50° steigt, ohne sie wesentlich zu überschreiten. Die Phenollösung wird zuerst braun,

(1) Jahresber. f. 1856, 581; f. 1867, 509. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 247, 806 u. 1098.

dann schön blau; zuletzt tritt gewöhnlich schwache Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter gutem Umrühren in viel kaltes Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Substanz kann ohne Veränderung bei 130° getrocknet werden. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, das sich in Alkohol leicht löst und von Alkalien mit rein königsblauer Farbe gelöst wird. Er entsteht nach der Gleichung :



$$3\,C_6H_6O + NO_2H = C_{18}H_{15}NO_3 + 2\,H_2O$$

und besitzt also nicht die von Baeyer und Caro (1) dafür angenommene Formel $C_{12}H_{11}NO_2$. Der Farbstoff ist sehr leicht reducirbar; die reducirte Lösung verhält sich der in der Lex'schen (2) Reaction auf Phenol erhaltenen ähnlich. — Zur Gewinnung des *Orcinfarbstoffes* übergiefst man 10 g Orcin mit 10 g Schwefelsäure und versetzt allmählich mit 40 g Reagens. Die Lösung, welche schön purpurroth werden mufs, wird in viel Wasser eingegossen, darauf der orangerothe Niederschlag nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet. Der hierbei als cantharidengrün glänzende Masse hinterbleibende Farbstoff löst sich in Alkalilösung purpurn mit starker Zinnoberfluorescenz und besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2O_6$. Er ist dem Diazoresorcin von Weselsky (3) homolog und entsteht nach der Gleichung :



$$3\,C_7H_8O_2 + 2\,NO_2H = C_{21}H_{18}N_2O_6 + 4\,H_2O.$$

Bei Behandlung des Orcins mit salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure erhält man meist mehrere Farbstoffe, welche in Alkohol verschieden löslich sind. Der in Alkohol schwer lösliche

(1) Dieser Bericht: Amine. Liebermann hat sich davon überzeugt, dafs der von Baeyer und Caro dargestellte Phenolfarbstoff mit dem Seinigen identisch ist. Auch liefert *Nitrosophenol* mit Orcin oder Resorcin und Schwefelsäure äufserlich denen ganz ähnliche Farbstoffe, welche man bei Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Orcin resp. Resorcin erhält. — (2) Jahresber. f. 1870, 589. — (3) Jahresber. f. 1871, 723.

Theil giebt eine blauviolette alkalische Lösung mit brauner Fluorescenz und enthält weniger Stickstoff. Auch der von Weselsky (1) beschriebene Orcinfarbstoff besitzt eine andere Zusammensetzung. — Den *Thymolfarbstoff* erhält man durch Vermischen von 10 g sehr fein gepulvertem Thymol mit 10 g Schwefelsäure und Versetzen mit 30 bis 40 g Reagens. Der Zusatz des Reagenses mufs sofort nach dem Mischen des Thymols mit Schwefelsäure geschehen, da sich sonst eine Thymolsulfosäure bildet, welche der Reaction einen anderen Verlauf giebt. Es entsteht eine grüne, dann blaue Lösung, bei deren Darstellung Gasentwicklung vermieden werden mufs. Diese Lösung wird mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, darauf nach mehrstündigem Stehen in sehr viel Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen. Die so erhaltene violette harzige Masse löst sich in Alkohol mit violettrother Farbe. Der Thymolfarbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2O_4$ und entsteht nach der Gleichung:



$$3\,C_{10}H_{14}O + 2\,NO_2H = C_{30}H_{36}N_2O_4 + 3\,H_2O.$$

Die von Kopp (2) angegebene Reaction auf *Resorcin* mit Schwefelsäure tritt nach Liebermann bei Anwendung reiner Schwefelsäure nicht ein und beruht auf der Gegenwart von salpetriger Säure. Das Liebermann'sche Reagens liefert sie mit concentrirter wässeriger Resorcinlösung momentan. Der entstehende Farbstoff ist in Alkalien mit fuchsinrother, intensiv zinnoberroth fluorescirender Farbe löslich, und hierin, wie in der Farbe seiner Schwefelsäurelösung, mit Weselsky's (3) Diazoresorufin identisch. Die Bildung der beschriebenen Farbstoffe ist fast quantitativ. In unreinem Zustande sind sie wenig, in reinem selbst in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig. So wird durch Ammoniak oder Kali bei 200° der Phenolfarbstoff in seiner Hauptmenge nur reducirt und nimmt an der Luft sofort wieder die königsblaue Farbe an. Auch *Parakresol* (aus

(1) Dieser Bericht S. 480. — (2) Jahresber. f. 1873, 422. — (3) Jahresber. f. 1871, 724.

Toluolsulfosäure), *Orthokresol* (aus Pseudotoluidin) und *Phloroglucin* liefern bei Behandlung mit salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure Farbstoffe. Bei anderen Phenolen wurden zwar Farbenerscheinungen beobachtet, wie beim *α-Naphtol,* das schon in Spuren intensiv grüne Lösungen giebt, aber die Isolirung der Farbstoffe gelang nicht. Thierische Faser wird durch diese Farbstoffe in wässerigen oder schwach alkalischen Bädern nicht angefärbt. Wendet man aber zur Lösung dieser Farbstoffe verdünnte alkoholische schwach saure Lösungen an, oder versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschufs, so färben sie Seide zum Theil mit recht schönen Farben an. Der Phenol-, Kresol- und Resorcinfarbstoff geben Oliven- bis Chamoisfärbungen, der Orcinfarbstoff färbt rothorange, der Thymolfarbstoff violett.

A. Ladenburg (1) hat die *Identität der Phenole aus Salicylsäure* (2), *Paraoxybenzoësäure* (2) *und Oxybenzoësäure* (3) *mit dem aus Theer dargestellten Phenol* nachgewiesen. Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure wurden durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, Oxybenzoësäure durch Erhitzen mit Kalk zersetzt, da beim Erhitzen letzterer Säure mit verdünnter Schwefelsäure auf 230° oder rauchender Salzsäure auf 270° keine Kohlensäureabspaltung erfolgte. Die Eigenschaften der erhaltenen Phenole sind in Folgendem zusammengestellt :

Phenol aus	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew. bei 46°	Spec. Gew. bei 56°
Theer	182·1°	38 bis 40°	1·0558	1·0468
Paraoxybenzoësäure	182·1° bei 757·2 mm	38 bis 40°	1·0567	1·0470
Salicylsäure	182·1° bei 757·2 mm	39°	1·0560	1·0467
Oxybenzoësäure	182·3 bis 182·5° bei 761·3 mm	39·5°	1·0559	1·0476.

Nach A. M. Read (4) löst sich reines *Phenol* leicht in dem gleichen Volum Ammoniak vom spec. Gew. 0·900. Die Lösung färbt sich nach etwa 12 bis 30 Stunden blau.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1686. — (2) Jahresber. f. 1866, 385. — (3) Jahresber. f. 1851, 416. — (4) Arch. Pharm. [3] 4, 444 aus American Journal of Pharmacy [4] 3, 290.

W. A. Tilden (1) erhielt durch Einwirkung von *Nitrosylchlorid* (NOCl) *auf Phenol,* welches in dem doppelten seines Gewichtes Eisessig gelöst war und kühl gehalten wurde, eine schwarze Masse, während Stickoxyd, Chlorwasserstoff und Kohlensäure entwichen. Durch heifse Wasserdämpfe konnte aus dem Reactionsproduct eine feste Verbindung destillirt werden, welche sich als *Chloranil* erwies und in der vom letzteren abfiltrirten Flüssigkeit befand sich ein stickstoffhaltiger, erdiger, brauner, organischer Körper neben Chlorammonium.

Versetzt man, nach S. Cotton (2), *Phenol* mit Chlorkalk und fügt darauf Ammoniak hinzu, so tritt eine Blaufärbung ein. Unterchlorigs. Alkalien und unterbromigs. Salze geben dieselbe Reaction, letztere viel intensiver. — Tröpfelt man in eine Lösung von Phenol in Ammoniak vorsichtig Chlorwasser so, dafs noch Ammoniak unzersetzt bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün, wird aber rasch blau; beim Ansäuern geht der blaue Farbstoff in einen rosarothen über, der durch Alkalien wieder in den blauen verwandelt wird. Brom giebt diese Reaction noch besser. — Behandelt man Anilin mit Chlorwasser und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Phenol blau wird. Unterchlorigs. Salze geben ähnliche Reactionen.

F. Krafft (3) hat aus dem von Merz und Weith (4) beschriebenen Thioanilin durch Ueberführung desselben in die Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren mit Alkohol *Phenylsulfid* (*Thiobenzol*) $(C_6H_5)_2S$ dargestellt. Das so erhaltene Phenylsulfid siedet bei 288 bis 289° (uncorr.) und ist, wie die Vergleichung der Derivate ergab, mit dem durch trockene Destillation des vom Phenylsulfhydrat sich herleitenden Bleisalzes und dem aus benzolsulfos. Natrium dargestellten Phenylsulfid identisch (5). Die Zersetzung des benzolsulfos. Natriums wird sehr erleichtert durch Anwendung eines von Spring auf-

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 851. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 8. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 384 u. 1164. — (4) Jahresber. f. 1870, 760. — (5) Jahresber. f. 1865, 532; f. 1867, 628.

gefundenen Verfahrens, welches darin besteht, benzolsulfos. Salz mit Phosphorpentasulfid zu behandeln. Das dabei entstehende gelbrothe Oel wird durch frisch reducirtes Kupferpulver unter Selbsterwärmung entfärbt und ist nach zweimaliger Rectification fast reines Phenylsulfid. Beim Eintragen desselben in starke Salpetersäure und Reduciren des nach kurzer Zeit gebildeten Nitrokörpers entsteht *Thioanilin* $(C_6H_4\text{-}NH_2)_2S$, das bei 106° schmilzt und aus heifsem Wasser in dünnen glänzenden Nadeln krystallisirt. Das bei Einwirkung von Brom auf Thiobenzol entstehende *Bromthiobenzol* $(C_6H_4Br)_2S$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 109 bis 110°. Es läfst sich auch erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Diazothiobenzolperbromid. Das *Chlorthiobenzol* $(C_6H_4Cl)_2S$ entsteht bei Behandlung von Thiobenzol mit Chlor, oder durch Erhitzen von Diazothiobenzolplatinchlorid. Es gleicht der Bromverbindung und schmilzt bei 88 bis 89°. Das *Jodthiobenzol* $(C_6H_4J)_2S$ kann aus Phenylsulfid nur nach der Methode von Kekulé (1), also durch Anwendung von Jodsäure, nicht aber vermittelst Quecksilberoxyd erhalten werden. Es gleicht in seinen äufseren Eigenschaften ganz den vorerwähnten Verbindungen und schmilzt bei 138 bis 139°. Derselbe Körper entsteht beim Hinzufügen von verdünnter Jodwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung von schwefels. Diazothiobenzol. Bei Zersetzung des schwefels. Diazobenzols durch Wasser entsteht *Oxythiobenzol* $(C_6H_4.OH)_2S$, das aus der alkalischen Lösung durch Säuren in stark glänzenden Blättchen gefällt wird und bei etwa 143 bis 144° schmilzt. *Thiobenzolsulfosäure* $(C_6H_4.SO_3H)_2S$, erhält man leicht durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure. Ihre Salze krystallisiren gut.

Nach C. Gräbe (2) läfst sich das *Diphenyldisulfid* $(C_6H_5)_2S_2$ (3) nicht unverändert destilliren. Bei etwa einstündigem Kochen von Diphenyldisulfid und darauffolgender Destillation erhielt

(1) Jahresber. f. 1866, 554. — (2) Ann. Chem. 174, 189. — (3) Jahresber. f. 1867, 628.

Gräbe fast reines *Diphenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$, während eine schmierige Masse im Siedegefäfs zurückblieb. Nur aus einer Retorte, in der der Dampf nicht hoch zu steigen hat, läfst sich das Disulfid gröfstentheils unverändert destilliren; ein Thermometer, bei dem nur die Kugel vom Dampf umspült war, zeigte dabei 310°.

J. Post (1) stellte Betrachtungen an über die *Constitution substituirter Phenole*, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Nach J. G. Kramers (2) siedet das nach Faust und Müller (3) dargestellte *Metachlorphenol* bei 175 bis 176° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; 760 mm Druck), erstarrt in einer Kältemischung zu einer dem krystallisirten Phenol gleichenden Masse, schmilzt bei 7° und wird in angesäuerter alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam nicht angegriffen.

A. Faust und H. Müller (4) theilten Ihre (5) Untersuchung über *Metachlorphenol und dessen Nitroderivate* ausführlicher mit.

Nach A. Faust (6) krystallisirt das *Parachlormetanitrophenolbaryum* (7) nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. H_2O. Das *Metanitrodichlorphenolkalium* (8) krystallisirt mitunter auch mit 1 Mol. H_2O. Es gelang Faust nicht, das von Petersen und Bähr-Predari (9) beschriebene *Dinitrochlorphenol vom Schmelzp. 114°* darzustellen.

H. E. Armstrong und J. D. Brown (10) haben nachgewiesen, dafs beim Erhitzen des bei 125° schmelzenden *Dichlornitrophenols* (11) aus Nitrophenol vom Schmelzp. 110° der ganze Stickstoff als Stickoxyd, Untersalpetersäure und Stickstoff entweicht. Zwei Drittel des Stickstoffs wird als Stickoxyd entwickelt. Dabei entsteht neben Wasser und einem in wohl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 331. — (2) Ann. Chem. **173**, 331. — (3) Jahresber. f. 1872, 392. — (4) Ann. Chem. **173**, 303. — (5) Jahresber. f. 1872, 392; f. 1873, 408 u. 781. — (6) Ann. Chem. **173**, 317. — (7) Jahresber. f. 1869, 432. — (8) Jahresber. f. 1868, 457. — (9) Jahresber. f. 1870, 543. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 926. — (11) Jahresber. f. 1871, 474.

ausgebildeten weifsen Prismen krystallisirenden Körper *Dichlorchinon* (1) :



$$2\,C_6H_2Cl_2(NO_2)(OH) = 2\,C_6H_2Cl_2O_2 + NO + N + H_2O.$$

Diese Bildungsweise des Dichlorchinons ist eine Bestätigung der Ansicht, dafs das Chinon der Parareihe angehört. — Ebenso wie das Dichlornitrophenol verhält sich das entsprechende *Dibromnitrophenol* vom Schmelzp. 141° beim Erwärmen.

R. Fittig und E. Mager (2) erhielten durch Kochen von schwefels. Diazobrombenzol aus Parabromnitrobenzol (3) mit Wasser das *Parabromphenol*. Aus dem Reactionsproduct, das kein Harz enthält (4), schüttelt man es mit Aether aus und reinigt es durch fractionirte Destillation und Abpressen. Es bildet grofse durchsichtige wasserhelle Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören, schmilzt bei 63 bis 64° und siedet fast vollständig unzersetzt bei 238° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder. Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt aufserordentlich. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Hübner (5) beschriebenen Bromphenol überein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat und wenig Wasser bei möglichst niederer Temperatur liefert es Resorcin (frei von einem Isomeren) (6).

H. E. Armstrong und E. W. Prevost (7) haben Bromanilin aus Bromacetanilid nach der Griefs'schen Methode in *Bromphenol* übergeführt und aus diesem durch Nitrirung das bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol erhalten, welches sich als identisch mit dem aus α-Dinitrophenol (8) und Brom dargestellten *Brom-α-Dinitrophenol* erwies. Das nach Hübner und Brenken (9) dargestellte krystallisirte Bromphenol liefert

(1) Jahresber. f. 1871, 474. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1176. — (3) Dieser Bericht S. 374. — (4) Verwendet man salpeters. Diazobrombenzol, so entsteht viel Harz, wenig Bromphenol und eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, die in Nadeln krystallisirt. — (5) Jahresber. f. 1873, 409. — (6) Dieser Bericht S. 469. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 405 u. 923. — (8) Jahresber. f. 1872, 399. — (9) Jahresber. f. 1873, 409.

bei Behandlung mit Salpetersäure (1 Mol.) in Eisessiglösung ein Bromnitrophenol, aus dem man, nach Reinigung durch Destillation im Wasserdampfstrom, bei weiterer Nitrirung ein Gemenge des bei 78° mit dem bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenols erhält. Ersteres entsteht dabei als Hauptproduct. Da das bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol sowohl bei Nitrirung des von Armstrong und Prevost dargestellten (Ortho-) Bromphenols, als auch bei Nitrirung des nach Hübner und Brenken dargestellten (Para-) Bromphenols entsteht, halten Armstrong und Prevost das Bromphenol von Hübner und Brenken für ein Gemenge, während H. Hübner (1) ersteres für ein Gemisch, letzteres dagegen für eine einheitliche Substanz erklärt.

H. Salkowski (2) hat versucht, das durch trockene Destillation von Bromanissäure mit Alkalien entstehende *Bromanisol* in eine *Methoxybenzoësäure* überzuführen. Die Bromanissäure, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heifsem Wasser darstellt, schmilzt in reinem Zustande bei 213 bis 214° und liefert bei Destillation mit Natronkalk hauptsächlich Phenol und nur äufserst wenig Bromanisol. Letzteres setzt sich mit Methyljodid und Natrium nur äufserst träge beim Erwärmen um. Bei Oxydation des entstandenen Kresolmethyläthers bilden sich nur Spuren einer bei 160 bis 170° schmelzenden Säure (Anissäure?). Nimmt man an, dafs die Bromanissäure entsprechend der Nitroanissäure das Oxymethyl und Brom in der 1, 2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend gebildeten Orthomethoxybenzoësäure erklärlich.

Nach A. Arzruni (3) krystallisirt das *Dibromorthonitrophenol* vom Schmelzp. 141° (4) triklin. Axenverhältnifs a (Brachyd.) : b (Makrod.) : c = 0·6114 : 1 : 1·8241. Im vorderen oberen rechten Octanten ist die Neigung der Axen : $\alpha = 82^{0}36{\cdot}5'$,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1087. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1013. — (3) Pogg. Ann. 152, 286. — (4) Jahresber. f. 1867, 619.

$\beta = 90^0 45'$, $\gamma = 89^0 21{\cdot}5'$, die Neigung der Axenebenen : $A = 82^0 36{\cdot}5'$, $B = 90^0 20'$, $C = 89^0 15'$. Comb. : 0 P . 'P . P' . ,P . P,. Es ist die Neigung von 'P : 0 P = 109°51'; ,P : 0 P = 102°1'; P' : 0 P = 102°52·5'; P' : P, = 147°43'; P, : P' = 112°51'. Spaltbarkeit vollkommen nach 2 'P, ∞. An einem Krystall, der matte Pyramidenflächen mit $^1/_3$ c zeigte, wurde eine Zwillingsverwachsung nach 0 P beobachtet. Mit diesem Dibromorthonitrophenol ist das *Dijodorthonitrophenol* vom Schmelzp. 152° (1) isomorph. Axenverhältnifs : a : b : c = 0·6155 : 1 : 1·6825. Neigung der Axen : $\alpha = 86^0 43'$, $\beta = 90^0 29'$, $\gamma = 92^0 47'$. Neigung der Axenebenen : $A = 86^0 45'$, $B = 90^0 20'$, $C = 92^0 55'$. Comb. : 0 P . 'P . P,. $^1/_2$,P . $^1/_3$ P'. Es ist der Winkel von 0 P : 'P = 109°23'; 0 P : P, = 108°8'; 'P : P, = 106°30'; P, : ∞P̆∞ = 123°26'; 0 P : ∞P̆∞ = 93°15'. Spaltbarkeit vollkommen nach ∞P̆∞. Die Flächen $^1/_2$ P und $^1/_3$ P sind unvollkommen ausgebildet. Bezüglich der optischen Untersuchung beider Körper verweisen wir auf das Original.

Das von J. Post und F. Brackebusch (2) beim Jodiren von Nitrophenolsulfosäure (3) als Nebenproduct erhaltene *Dijodnitrophenol* schmilzt bei 157 bis 158° und zersetzt sich bei 175°; es ist daher identisch mit dem von Körner (4) aus Orthonitrophenol (Schmelzp. 114°) dargestellten Derivat. Das *Natriumsalz* $C_6H_2J_2(NO_2)ONa + 2\,H_2O$ krystallisirt in weichen, schön glänzenden, gelbrothen Nadeln, die sich in Wasser, zumal heifsem, sehr leicht lösen. Das auf analoge Art erhaltene und aus den Mutterlaugen des bromnitrophenolsulfos. Ammoniums (3) gewonnene *Dibromnitrophenol* erwies sich durch den Schmelzpunkt (144°) und die Analyse des *Kalium-* und *Baryumsalzes* als identisch mit dem Dibromisonitrophenol von Brunck (5). In dem letzteren Salz, das nach Brunck $5\,H_2O$ enthält (für Ba = 68·5), fanden Sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch $3^1/_2\,H_2O$.

(1) Jahresber. f. 1867, 617. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 167. — (3) Dieser Bericht : Sulfosäuren. — (4) Jahresber. f. 1867, 617. — (5) Daselbst, 619.

Busch (1) hat flüchtiges und nicht flüchtiges Nitrophenol in *Jodnitrophenole* (2) übergeführt. Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° wurde in Eisessig gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge in Eisessig gelöstem Jod vermischt und darauf die berechnete Menge Quecksilberoxyd zugegeben. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden durch Wasser die gebildeten Jodnitrophenole ausgefällt und diese durch Umkrystallisiren der Kaliumsalze aus Alkohol getrennt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst das α-Jodnitrophenolkalium in langen rothen Nadeln ab, darauf aus der Mutterlauge das β-Salz in kleinen rothen Tafeln. Das *α-Jodnitrophenol* $C_6H_3J(NO_2)OH$ bildet lange, gelbe, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 90 bis 91° schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3J(NO_2)OK$ ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Das *β-Jodnitrophenol* $C_6H_3J(NO_2)OH$ krystallisirt in kurzen, gelben, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln, schmilzt bei 66 bis 67° und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3J(NO_2)OK + H_2O$ bildet kleine rothe goldglänzende Blättchen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. — Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen, bei 110° schmelzenden Nitrophenol entsteht bei Behandlung der Lösung in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd nur *ein* von den beiden beschriebenen verschiedenes Jodnitrophenol. Dieses *γ-Jodnitrophenol* $C_6H_3J(NO_2)OH$ krystallisirt in kleinen derben hellgelben Nadeln, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 154 bis 155° und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3J(NO_2)OK + {}^1/_2 H_2O$ bildet lange gelbrothe Nadeln. Es krystallisirt leicht aus Wasser, noch leichter aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

Nach P. Weselsky (3) liefert das (nicht flüchtige) Orthonitrophenol bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit Jod und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 461. — (2) Jahresber. f. 1867, 615. — (3) Ann. Chem. 174, 108 u. 110.

Quecksilberoxyd leicht das *Orthonitrodijodphenol* $C_6H_3(NO_2)J_2O$, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schwefelgelbe kurze Nädelchen bildet, die in Wasser unlöslich sind. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln und gleicht dem krokons. Kalium. Nach dem Trocknen bei 130° entspricht es der Formel $C_6H_2(NO_2)J_2(OK)$. — Das *Paranitrodijodphenol* $C_6H_3(NO_2)J_2O$, das neben Nitrojodsalicylsäure (1) bei Behandlung der alkoholischen Lösung von Nitrosalicylsäure mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht, bildet weiche, wollige, kanariengelbe Nadeln. Es ist identisch mit dem Körper, der bei directer Jodirung des Paranitrophenols erhalten wird. — Das schon von Armstrong (2) beschriebene *Dinitrojodphenol* vom Schmelzpunkt 108° giebt ein in flachen Nadeln anschiefsendes *Baryumsalz* von der Farbe des Kaliumdichromats.

R. Fittig und A. Bantlin (3) erhielten ein neues *Mononitrophenol* $C_6H_4(NO_2)OH$, indem Sie salpeters. Diazonitrobenzol aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) (4) mit Wasser kurze Zeit kochten, die von einer harzigen Materie abfiltrirte Lösung mit Aether ausschüttelten und diesen abdestillirten. Das dabei hinterbleibende Nitrophenol läfst sich leicht durch Auflösen in siedendem Wasser oder Alkohol reinigen. Es bildet harte, compacte, nahezu farblose Krystalle, die bei 95 bis 96° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur spurenweise. Es besitzt grofse Neigung flüssig zu bleiben, schmilzt bei ganz gelindem Erwärmen mit Wasser, verflüssigt sich beim Uebergiefsen mit kaltem Alkohol und scheidet sich beim Ansäuern der Lösung des Kaliumsalzes als Oel ab. In kohlens. Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe. Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die, so lange sie in der Flüssigkeit sind, tiefroth erscheinen, nach dem Trocknen aber orangefarben sind. — Das

(1) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (2) Jahresber. f. 1873, 414. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 179. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 415.

salpeters. Diazonitrobenzol aus dem bei 146° schmelzenden Nitranilin (aus Nitroacetanilid) liefert nach R. Fittig und G. Abel (1) beim Kochen mit Wasser das *nicht flüchtige Nitrophenol vom Schmelzp. 114°*. Auch hierbei verläuft die Reaction unter Abscheidung harzartiger Producte nicht glatt, aber aus der filtrirten Flüssigkeit läfst sich eine ansehnliche Menge von Nitrophenol durch Aether ausziehen.

J. Post und F. Brackebusch (2) haben in dem von Post (3) als *drittes Nitrophenol* beschriebenen Körper, welchen Sie durch Nitriren von Phenol in Eisessig und Anwendung des früher beschriebenen Reinigungsverfahrens in gröfserer Menge erhielten, eine starke Verunreinigung durch höhere Homologe aufgefunden. Da das inzwischen von Fittig (s. d. vor. Art.) dargestellte dritte Nitrophenol ganz andere Eigenschaften als das vermeintliche von Post besitzt, so dürfte letzteres als ein Gemisch anderweitiger Substanzen zu betrachten sein.

Goldstein (4) hat gefunden, dafs bei vorsichtiger *Oxydation des flüchtigen Nitrophenols* mit Uebermangansäure 2 Mol. Nitrophenol unter Ausscheidung von 2 Wasserstoffatomen vereinigt werden :



$$2\,C_6H_4(NO_2)(OH) - H_2 = C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2.$$

Der entstehende Körper löst sich äufserst schwer in Alkohol und Aether, leichter in Essigsäure und Benzol. Aus der Lösung in Benzol scheidet er sich als gelbes Pulver ab, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Bei 150° sublimirt er ohne zu schmelzen in goldglänzenden Nadeln. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

H. E. Armstrong und E. W. Prevost (5) untersuchten das Verhalten des *Nitrophenols vom Schmelzp. 45° gegen Chlor und Brom*. Bei Behandlung des in Eisessig gelösten Nitrophenols mit Chlor (1 Mol.), Fällen des Productes mit Wasser, Destilla-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 280. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 163. — (3) Jahresber. f. 1873, 414. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 734 (Corresp.). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 922.

tion desselben mit Wasserdämpfen und weiterer Nitrirung erhält man ein Gemenge des bei 80·5° und des bei 111° schmelzenden *Chlordinitrophenols*. — Wird das Nitrophenol in gleicher Weise mit Brom behandelt, so entsteht das bei 78° schmelzende und das bei 117° schmelzende *Bromdinitrophenol*. Ersteres bildet das Hauptproduct der Reaction.

H. Salkowski und G. Rehs (1) haben nach den Angaben von Hübner und Schneider (2) *β-Dinitrophenol* dargestellt (3) und daraus durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid *β-Dinitroanisol* $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$ erhalten. Die Ausbeute an Dinitroanisol ist am gröfsten, wenn man das Methyljodid nicht mit Lösungsmitteln verdünnt. Dem Reactionsproduct wird es durch Aether entzogen. Das β-Dinitroanisol bildet farblose, bei 116° schmelzende Nadeln, welche sich bei 21° in 110 Th. Alkohol (90 Proc.) lösen. Das bei 86 bis 87° schmelzende *α-Dinitroanisol* löst sich unter denselben Umständen in 64 Th. Alkohol. — Das *β-Dinitrophenetol* $C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5$ aus β-Dinitrophenolsilber und Aethyljodid bildet feine farblose Nadeln, die bei 57 bis 58° schmelzen. — Bei mehrstündigem Erhitzen der beiden β-Dinitrophenoläther mit wässerigem Ammoniak auf 130° entsteht *β-Dinitranilin* vom Schmelzp. 138° (4).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 370. — (2) Jahresber. f. 1872, 399. — (3) Die Trennung der Baryumsalze des α- und β-Dinitrophenols gelingt leichter durch Umkrystallisiren aus Wasser, als durch Anwendung von Alkohol. Zur Gewinnung des schliefslich in den Mutterlaugen noch als Baryumsalz vorhandenen β-Dinitrophenols führt man in die Kaliumsalze über, entfernt durch Auskrystallisiren das α-Kalisalz zum gröfsten Theil und fällt die Mutterlauge bei 40 bis 50° mit Chlorbaryum, wodurch nur β-Baryumsalz gefällt wird. Durch Wiederholung dieses Verfahrens läfst sich die Trennung beliebig weiter führen. — H. Salkowski (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 374) ist der Ansicht, dafs das α-Dinitrophenol als $C_6H_3\begin{cases}OH\,[1]\\NO_2\,[2]\\NO_2\,[4]\end{cases}$, das β-Dinitrophenol als $C_6H_3\begin{cases}OH\,[1]\\NO_2\,[2]\\NO_2\,[6]\end{cases}$ zu betrachten sei. Vgl. diesen Bericht S. 379. — (4) Dieser Bericht: Amine, aromatische.

J. Stenhouse (1) erhielt das von Hlasiwetz (2) beschriebene *Tetrabrombrenzcatechin* $C_6H_2Br_4O_2$ vom Schmelzpunkt 187° durch Erhitzen von Bromprotocatechusäure (3) oder Protocatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100°. Die Zersetzung verläuft gemäfs der Gleichung :



$$C_7H_6O_4 + 4\,Br_2 = C_6H_2Br_4O_2 + CO_2 + 4\,HBr.$$

Obgleich die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure bei schwachem Erhitzen nur bis zur Bildung von Bromprotocatechusäure geht, bewirkt Bromjod unter gleichen Bedingungen die Bildung von Brombrenzcatechin. Löst man Tetrabrombrenzcatechin in 3 Th. Brom, versetzt mit 10 Th. Wasser und erhitzt ungefähr 10 Minuten lang auf 80°, so geht das Brom und Tetrabrombrenzcatechin nicht in Lösung, sondern es bilden sich dunkelrothe Blättchen einer von Stenhouse als *Erythrobrenzcatechin* bezeichneten Verbindung $C_{18}H_2Br_{10}O$:



$$4\,C_6H_2Br_4O_2 + 5\,Br_2 = C_{18}H_2Br_{10}O + 6\,CO_2 + 16\,HBr.$$

Das Erythrobrenzcatechin, das sich noch leichter als Xanthogallol (s. u.) zersetzt, wird durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Es schmilzt bei 139° wie es scheint unter Zersetzung. Es ist in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich und löst sich auch in Alkohol. Beim Kochen mit Petroleum wird es zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wässeriger Sodalösung entsteht eine dunkelgrüne metallglänzende Natriumverbindung, die sich in Berührung mit Alkalilösungen leicht zersetzt.

C. Wurster und E. Nölting (4) haben *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° aus Bromnitroamidobenzol (5) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das bei 16° schmelzende, bei 241·5° siedende *Bromanilin*, dieses vermittelst der Diazoverbindung in das bei 227 bis 229° siedende *Bromphenol* übergeführt und aus letzterem

(1) Ann. Chem. **177**, 186 u. 197; Chem. News **29**, 95 u. 96. — (2) Jahresber. f. 1867, 449. — (3) Jahresber. f. 1867, 446. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 904. — (5) Jahresber. f. 1873, 355.

durch Schmelzen mit Kali *Resorcin* vom Schmelzp. 102° erhalten. Die wässerige Lösung des Resorcins gab weder mit essigs. Blei einen Niederschlag, noch trat beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinongeruch auf; es war also frei von einem Isomeren. Es gehören danach in eine Reihe : Dinitrobenzol vom Schmelzp. 86°, Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° (1), Metadibrombenzol (2), Resorcin und Isophtalsäure (3).

R. Fittig und E. Mager (4) erhielten beim Schmelzen von Parabromphenol (5) mit Aetzkali und wenig Wasser bei möglichst niederer Temperatur in reichlicher Menge *Resorcin*, welches sich als identisch mit dem aus Galbanum dargestellten (6) erwies und frei war von Hydrochinon oder Brenzcatechin. Das Resorcin reinigt man am Besten durch Umkrystallisiren aus reinem wasserfreiem Benzol. Es löst sich darin beim Erwärmen leicht auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus in grofsen durchsichtigen, völlig farblosen Nadeln. Selbst aus unreinem dunkelgefärbtem Resorcin erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol sofort farblose Krystalle und diese verändern sich, wie es scheint, an der Luft und am Licht nicht. Das reine Resorcin schmilzt bei 110°. Zur Erkennung des Resorcins läfst sich sein Verhalten gegen Bromwasser benutzen. Tröpfelt man in eine wässerige Resorcinlösung, welche nur wenige Milligramm zu enthalten braucht, vorsichtig Bromwasser, bis eine starke bleibende Trübung entsteht, so gesteht nach wenigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei von Tribromresorcin (7).

J. Stenhouse (8) erhielt *Monojodresorcin* $C_6H_5JO_2$ durch Auflösen von 10 Th. Resorcin und 24 Th. Jod in 60 Th. Aether und allmähliches Versetzen der Lösung mit ca. 110 Th. fein gepulverter Bleiglätte. Nach Entfernung des Aethers und Ex-

(1) Jahresber. f. 1866, 457. — (2) Dieser Bericht S. 375. — (3) Jahresber. f. 1873, 354. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1177. — (5) Dieser Bericht S. 461. — (6) Jahresber. f. 1864, 552. — (7) Jahresber. f. 1864, 553. — (8) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 53; Ann. Chem. Pharm. **171**, 311; Chem. News **29**, 53.

traction des Rückstandes mit Benzol wird das Jodresorcin durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es krystallisirt in schwierig farblos zu erhaltenden rhomboëdrischen Prismen, schmilzt bei 67° und zersetzt sich in stärkerer Hitze. Es ist löslicher in Wasser als das Jodorcin (s. u.), verhält sich aber den übrigen Lösungsmitteln gegenüber wie dieses. Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es unter Freiwerden von Jod zersetzt.

Nach P. Weselsky (1) entsteht *Nitrodijodresorcin* $C_6H_3(NO_2)J_2O_2$ leicht durch Jodiren (2) des von Ihm (3) beschriebenen Nitroresorcins. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben glänzenden Nadeln und ist in Wasser fast unlöslich.

H. Salkowski (4) stellte *Hydrochinon* dar aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol, welches als 1,4 Derivat zu betrachten ist (5). Der Methyläther des Nitrophenols wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das so erhaltene Paranisidin (6) mit salpetriger Säure in Paradiazoanisol verwandelt und das schwefels. Salz desselben mit Wasser zersetzt. Hierbei wurde statt des sauren Methyläthers sogleich eine hinreichende Menge von freiem Hydrochinon erhalten. Die Salze des Paradiazoanisols zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren äußerst langsam. Bei lebhaftem Kochen ist die Zersetzung erst nach Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbade erst nach Tagen vollendet. Es wurde daher die Lösung (in der Regel die direct durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene, nach Verjagung von etwas absorbirter salpetriger Säure durch gelindes Erwärmen) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf etwa 140° erwärmt. Der gröſsere Theil der Diazoverbindung verwandelt sich hierbei, ebenso beim Kochen in offenen Gefäſsen, in eine braune dickflüssige Substanz, welche wahrscheinlich im Wesentlichen ein Methyläther des Hydrochi-

(1) Ann. Chem. **174**, 111. — (2) Dieser Bericht S. 806. — (3) Jahresber. f. 1872, 408. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1008. — (5) Dieser Bericht S. 379. — (6) Dieser Bericht : Amine, aromatische.

nons (1) ist, der kleinere Theil geht in Hydrochinon über, welches dem wässerigen Röhreninhalt durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Auch aus der verdünnten Lösung des salpeters. Diazoanisols wird auf gleiche Weise nicht Chinon, sondern Hydrochinon erhalten. Das durch Abpressen der in dem Aetherrückstand ausgeschiedenen Krystalle und Destillation gereinigte Hydrochinon bildete eine krystallinische, fast farblose Masse, schmolz bei 171° und krystallisirte aus Wasser in sechsseitigen Blättchen. Es war frei von Brenzcatechin, zeigte die bekannten Reactionen des Hydrochinons und wurde besonders durch Ueberführung in Chinizarin (2) identificirt.

E. Jacquemin (3) theilte weitere Beobachtungen über die *durch Eisensalze in Pyrogallollösung hervorgebrachten Färbungen* (4) mit. Bestimmte Verbindungen wurden nicht isolirt.

Nach J. Walz (5) entsteht beim Vermischen der möglichst concentrirten wässerigen Lösungen von 5 g Pyrogallol, 10 g Pikrinsäure und 20 g Cyankalium ein Salz, welches dem isopurpurs. Kalium (6) ähnlich ist, doch weniger krystallinisch erscheint. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bildet es ein röthlich braunes Pulver, welches sich in Wasser wenig mit orangerother Farbe auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung einen purpurfarbenen, Salze von Kupfer, Calcium und Baryum einen purpurrothen oder lederfarbenen Niederschlag. Zinnchlorid bewirkt eine hellcarminrothe Färbung. Mit Eisenvitriol giebt die Salzlösung eine rothe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen an der Luft ein schmutzig-grüner Niederschlag

(1) Die Analyse des bei der Destillation dieses Productes zuerst übergehenden Antheils ergab ein annähernd auf die Formel $C_6H_4(OCH_3)(OH)$ stimmendes Resultat. Beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf circa 180° wurden aufs Neue kleine Mengen von Hydrochinon erhalten, in letzterem Falle außerdem ein beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck entweichendes, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (wahrscheinlich CH_3Cl). — (2) Jahresber. f. 1873, 454. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 485; Compt. rend. **78**, 1155; Ann. chim. phys. [5] **3**, 265; Monit. scientif. [3] **4**, 748. — (4) Jahresber. f. 1873, 426. — (5) Am. Chemist (1874) **5**, 214. — (6) Jahresber. f. 1859, 454.

abscheidet. Die Lösung des Salzes zersetzt sich langsam beim Stehen, rascher beim Kochen, unter Abscheidung eines purpurfarbenen, in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslichen Niederschlages. Ferridcyankalium fällt aus der Salzlösung grüne Flocken, welche sich unter anscheinender Zersetzung beim Waschen mit Wasser lösen und mit Alkohol eine grüne Lösung geben.

J. Stenhouse (1) machte Mittheilung über die *Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Tribrompyrogallol.* Während trockenes Brom auf trockenes Tribrompyrogallol auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht einwirkt, tritt bei Gegenwart von Wasser schon bei niederer Temperatur eine Reaction gemäfs der Gleichung :



$$4\,C_6H_3Br_3O_3 + 11\,Br_2 + 6\,H_2O = C_{18}H_4Br_{14}O_6 + 6\,CO_2 + 20\,HBr$$

ein. Den dabei entstehenden Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ bezeichnet Stenhouse als *Xanthogallol.* Versetzt man ein Gemenge von Tribrompyrogallol und der doppelten Menge Brom mit 5 bis 10 Th. Wasser, so entsteht unter Erwärmung eine dunkel orangefarbene Lösung, aus der sich beim Erhitzen auf 70 bis 80° unter Kohlensäureentwicklung das Xanthogallol in Krystallblättchen oder als Oel abscheidet, das beim Erkalten oder auf Zusatz eines Krystalles der Verbindung erstarrt. Diese Reaction vollendet sich auch bei mehrtägigem Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Destillation der von den Krystallen getrennten gelben Mutterlauge geht neben Brom eine Flüssigkeit über, welche *Bromoform* zu sein scheint. Zur Darstellung des Xanthogallols verfährt man einfacher als nach obiger Methode so, dafs man 1 Th. Pyrogallol allmählich in 10 Th. Brom einträgt, nach Beendigung der heftigen Reaction die gut durchgearbeitete Masse zur vollständigen Ueberführung des Pyrogallols in Tribrompyrogallol 2 bis 3 Stunden sich selbst überläfst, dann mit 30 Th. Wasser bis zur völligen Lösung schüttelt und darauf erwärmt. Bei Anwendung von mehr Wasser

(1) Ann. Chem. **177**, 190; Chem. News **29**, 96.

ist die Ausbeute an Xanthogallol geringer, da gleichzeitig ein Oel entsteht, welches die Reinigung sehr erschwert. Das Xanthogallol entsteht nur bei Einwirkung von Brom und Wasser auf fertiges Tribrompyrogallol; Pyrogallol selbst liefert unter diesen Umständen keine Spur dieser Verbindung. Das durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroleum gereinigte Xanthogallol bildet glänzende gelbe Blättchen, schmilzt bei 122° und ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Petroleum schwerer löslich. Beim Lösen in Alkohol, beim Kochen mit Wasser und durch längeres Kochen mit Benzol oder Steinöl wird es zersetzt. Schüttelt man unter zeitweiligem Abkühlen eine Lösung von 1 Th. Xanthogallol in 10 Th. Aether mit 2 Th. einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natrium, so geht in den Aether ein Körper über, der beim Verdunsten als eigenthümlich riechendes Oel hinterbleibt, während sich eine Natriumverbindung in glänzenden hellgelben Blättchen abscheidet. Suspendirt man letztere nach dem Auswaschen mit fast gesättigter Sodalösung in 8 Th. Wasser und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich in langen farblosen Nadeln eine Substanz ab, der die Formel $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ zuzukommen scheint. Sie schmilzt bei 130°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löst sich auch in heifsem Benzol und Schwefelkohlenstoff, doch nur wenig in Petroleum und zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Natriumverbindung ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, aber leicht löslich in Weingeist. Sie zersetzt sich beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen ihrer wässerigen Lösung. Die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen gleichen in ihren Eigenschaften der Natriumverbindung. Die wässerige Lösung der Natriumverbindung wird durch Kupfervitriol schmutzig weifs, durch salpeters. Silber gelb gefällt. Die Lösung des Silberniederschlags in Salpetersäure zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Bromsilber. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben weifse Niederschläge. Die Baryumverbindung wird beim Trocknen im Vacuum gelb und enthält dann 15·64 bis 15·93 Proc. Ba. Die weifse krystallinische Verbindung giebt

beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit wässeriger Jodkaliumlösung einen glänzenden gelben Niederschlag, der sich nicht in Wasser, jedoch in Alkohol unter scheinbarer Zersetzung löst. — Behandelt man Tribrompyrogallol nur mit 1 Th. Brom und versetzt dann mit 5 bis 10 Th. Wasser, so erhält man eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit farblose Blättchen einer Verbindung ausscheiden, die sich langsam beim Stehen, schneller bei schwachem Erhitzen zersetzt, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist, sich leicht in Aether löst und aus dieser Lösung durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallinisch gefällt wird. In Wasser ist sie etwas löslich, geht aber, wie es scheint, durch überschüssiges Brom nicht in Xanthogallol über.

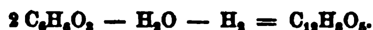
J. Piccard (1) erhielt das schon von Hlasiwetz (2) dargestellte *Phloroglucinanhydrid* $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_3(OH)_2\text{-}O\text{-}C_6H_3(OH)_2$ (3) durch Erhitzen von Phloroglucin. Beim Erkalten der Lösung in heißem Wasser scheidet es sich als weißes amorphes geschmackloses Pulver aus.

Nach H. Schiff (4) entsteht beim Erwärmen von Phloroglucin mit Phosphoroxychlorid sehr leicht das *Phloroglucid* $C_{12}H_{10}O_5$ (5). Zur Darstellung des letzteren erhitzt man Phloroglucin einige Stunden mit dem Oxychlorid, destillirt den Ueberschuſs des letzteren ab, behandelt zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und wäscht zuletzt mit Aether aus, so lange dieser sich noch färbt. Man erhält es so in fettig anzufühlenden Schuppen. Bei Behandlung mit Disulfurylsäure entsteht eine Sulfosäure, welche wahrscheinlich mit der früher von Schiff (6) erwähnten identisch ist.

R. Benedikt (7) erhielt durch Behandlung von *Phloroglucin mit salpetriger Säure* einen von Ihm als *Phloreïn* be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 891. — (2) Jahresber. f. 1865, 594; vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1332 u. 1485. — (3) Bei 130° getrocknet. — (4) Ann. Chem. Pharm. **172**, 358; Gazz. chim. ital. 1874, 187. — (5) Jahresber. f. 1865, 594. — (6) Jahresber. f. 1873, 685. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 445.

zeichneten Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_5$. Für die Bildung desselben giebt Er die Gleichung :



$$2\,C_6H_6O_3 - H_2O - H_2 = C_{12}H_8O_5.$$

Das Phloreïn ist dunkelbraun, besitzt cantharidingrünen Metallglanz und löst sich in Alkalien und Ammoniak mit intensiver Purpurfarbe. Die rothe Lösung läfst sich leicht durch Wasserstoff im status nascendi entfärben und die farblose Verbindung zeigt bei Luftzutritt oder bei Einwirkung von Alkalien wieder die Färbung.

J. Piccard (1) machte weitere Mittheilung über das *Chrysin* (2). Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Chrysin ein Gemenge von Benzol und Toluol. Wird es mit concentrirter Kalilauge gekocht, so entsteht Benzoësäure (42 bis 45 Proc.), Essigsäure, Phloroglucin und in geringer Menge Acetophenon (5 bis 6 Proc.); daneben bilden sich noch braune Farbstoffe als secundäre Oxydationsproducte des Phloroglucins. Barytwasser wirkt in gleicher Weise, aber viel langsamer. Das Chrysin ist demnach zu betrachten als ein Phloroglucin, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweites durch Acetyl ersetzt und das dritte Hydroxyl ganz als Wasser ausgetreten ist : $C_6H_3(O\,.\,C_7H_5O)(O\,.\,C_2H_3O)(OH) - H_2O = C_{15}H_{10}O_4$. Versuche, das Chrysin durch Fixation von Wasser in den Körper $C_{15}H_{12}O_5$ zu verwandeln, führten zu keinem Resultat. Das *Chlorchrysin* besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_8Cl_2O_4$. — Bezüglich des *Tectochrysins* fand Piccard bei erneuter Untersuchung Seine früheren Angaben bis auf die betreffs des Schmelzpunktes bestätigt. Dieser liegt nämlich bei 163° und nicht, wie früher angegeben, bei 130°. Durch Alkalien wird das Tectochrysin schwieriger wie das Chrysin zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten konnte Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure, aber kein Phloroglucin nachgewiesen werden. Statt dessen scheint das Tectochrysin einen orcinartigen Körper zu enthalten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 888. — (2) Jahresber. f. 1873, 861.

und die Constitutionsformel $C_6H_3(CH_3)(O.C_7H_5O)(O.C_2H_3O)$ zu besitzen.

Nach A. Kekulé (1) sind die seitherigen Angaben (2) über die physikalischen Eigenschaften des *Orthokresols* und seiner Derivate in wesentlichen Punkten unrichtig. Das aus reinem Orthotoluidin (3) dargestellte Orthokresol, welches seither nicht fest erhalten wurde, erstarrt leicht, schmilzt bei 31 bis 31·5° und siedet bei 185 bis 186°, während Engelhardt und Latschinoff den Siedep. zu 188 bis 190° angeben. Zur Reindarstellung des Orthokresols verwendet man mit großem Vortheil den Carmichaël'schen Saugapparat. Bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Orthokresol Salicylsäure. Die Benzoylverbindung des Orthokresols bleibt selbst bei starker Abkühlung flüssig. Die nach Kolbe's Methode aus dem Kresol dargestellte *Orthokresotinsäure* schmilzt nicht, wie Engelhardt und Latschinoff angeben, bei 114°, sondern bei 163 bis 164°. Das Orthokresol entsteht auch beim Erhitzen von Carvacrol (4) mit Phosphorsäureanhydrid unter Entwicklung von Propylen.

H. E. Armstrong und C. L. Field (5) haben durch mehrstündiges Erwärmen von rohem, bei 190 bis 205° siedendem *Kresol aus Steinkohlentheer* mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Ueberführung der entstandenen Sulfosäuren in die Kaliumsalze und Umkrystallisiren derselben die Kaliumsalze dreier *Kresolsulfosäuren* erhalten. Das am wenigsten lösliche, mit 2 Mol. H_2O krystallisirende Salz ist wahrscheinlich mit dem α-kresolsulfos. Salz von Engelhardt und Latschinoff (6) identisch. Von den zwei anderen, welche beide in Wasser sehr leicht löslich sind, enthält das eine 1 Mol. Krystallwasser, wogegen das andere wasserfrei ist. Durch Erhitzen der Kaliumsalze mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1006. — (2) Jahresber. f. 1869, 450; f. 1870, 552. — (3) Dasselbe war nach der Methode von Schad (Jahresber. f. 1873, 708) gereinigt. — (4) Jahresber. f. 1873, 481. — (5) Chem. News 27, 318; Rep. Br. Assoc. 1874, 73; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 973 und 1874, 406. — (6) Jahresber. f. 1869, 448.

wurden die Kresole wieder abgeschieden und wurde die Anwesenheit zweier der bekannten drei Kresole constatirt, das gänzliche Fehlen des dritten jedoch noch nicht erwiesen. Aus den drei Salzen gelingt es leicht durch Behandlung mit Salpetersäure die Salze der entsprechenden *Mononitrokresolsulfosäuren* zu erhalten, aus denen durch Einwirkung von Brom die *Dibromnitrokresole* sich darstellen lassen. Erwärmt man das aus dem α-kresolsulfos. Kalium dargestellte Nitrosalz mit Salpetersäure, so entsteht ein rothes, bei ungefähr 82° schmelzendes *Dinitrokresol*. Aus dem 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden kresolsulfos. Kalium wird in gleicher Weise ein isomeres, bei 85·5° schmelzendes Dinitrokresol erhalten. Es liefert ein charakteristisches dunkelorangegelbes Kalium- und Silbersalz. Das dritte Nitrosulfosalz lieferte kein Dinitrokresol, wohl aber bei Behandlung mit salpeters. Kalium und Schwefelsäure ein gut krystallisirendes *dinitrokresolsulfos. Kalium*, welches seinerseits in *Bromdinitrokresol* übergeführt werden kann. Bei Behandlung des rohen Kresols mit verdünnter Salpetersäure und Destillation des Productes mit Wasserdampf wurde ein gelbes Oel erhalten, das mit Salpetersäure unter heftiger Reaction ein mit dem aus α-kresolsulfos. Kalium dargestellten identisches *Dinitrokresol* liefert. — Das bis jetzt bekannte *Trinitrokresol* (1) ist kein Derivat des Parakresols, da es nicht gelingt, das aus Parakresolsulfosäure erhaltene Dinitroparakresol weiter zu nitriren, wogegen sich das zweite Kresol des Steinkohlentheers leicht in Trinitrokresol überführen läfst.

Nach P. Wagner (2) entsteht bei längerem Digeriren von Mononitroacettoluidid aus Paratoluidin (3) mit concentrirter Natronlauge unter Ammoniakentwicklung *Mononitrokresol* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(OH)$, welches man durch Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure und Destillation des Niederschlages mit

(1) Jahresber. f. 1854, 606; f. 1869, 471. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 535 u. 1269. — (3) Das Mono- und Dinitroacettoluidid wurde durch Nitriren von Acettoluidid aus Paratoluidin erhalten. Die Dinitroverbindung entstand dabei in überwiegender Menge.

Wasserdämpfen rein erhält. Es bildet gelbe abgeplattete Nadeln, schmilzt bei 33·5°, löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung in Krystallen gefällt. Es scheint mit dem von Duclos (1) beschriebenen Nitrokresol identisch zu sein. Die Salze zersetzen sich beim Kochen der Lösungen oder beim Erhitzen in trockenem Zustande mehr oder weniger. Das *Natriumsalz* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(ONa)$ bildet dunkelrothe Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Dieses und das *Kaliumsalz*, das ihm in allen Eigenschaften gleicht, sind die einzigen beständigen Salze. Das *Baryumsalz* krystallisirt in hellrothen Schuppen. Das *Silbersalz* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(OAg)$ ist ein ziegelrother, das *Bleisalz* ein orangegelber Niederschlag. Der durch Eintragen des Silbersalzes in mit Aether verdünntes Methyljodid, Abdestilliren des Aethers aus der filtrirten Flüssigkeit und Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene *Nitrokresolmethyläther* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(OCH_3)$ ist ein hellgelbes Oel, das nach dem Trocknen im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 274° siedet. Er ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, wird dagegen leicht von Aether gelöst. Wird er mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 180° erhitzt, so liefert er wieder das bei 168° schmelzende *Nitrotoluidin*. — Während das Dinitroacettoluidin aus Paratoluidin beim Kochen mit Natronlauge wohl Ammoniak, aber kaum Spuren von *Dinitrokresol* liefert, erhält man letzteres leicht bei halbstündigem Kochen des durch Erhitzen der Acetoverbindung mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 180° dargestellten Dinitrotoluidins mit schwacher Natronlauge. Das aus der Natriumverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Dinitrokresol $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(OH)$ bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe verfilzte Nadeln, schmilzt bei 83·5°, ist schwer löslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Das *Natriumsalz* krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer

(1) Jahresber. f. 1859, 471.

löslich sind; ein ähnliches Verhalten zeigt das *Kaliumsalz*. Das *Silbersalz* $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(OAg)$ bildet rothe Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sich jedoch beim Erhitzen der Lösung auf 100° oder in trockenem Zustande allmählich zersetzen. Dieses Dinitrokresol scheint mit dem von Wichelhaus (s. u.) beschriebenen identisch zu sein.

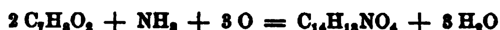
H. Wichelhaus (1) hat einen gelben Farbstoff (2) untersucht und denselben als das Kaliumsalz eines Dinitrokresols erkannt. Das aus der angesäuerten Lösung dieses Salzes durch Ausschütteln mit Aether dargestellte *Dinitrokresol* $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(OH)$ bildete feine zusammenballende gelbe Nadeln, schmolz bei 82° und war in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. Das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich. Dieses Dinitrokresol ist verschieden von dem von Martius und Wichelhaus (3) dargestellten Dinitrokresol vom Schmelzp. 109 bis 110°, scheint dagegen identisch zu sein mit dem bei circa 82° schmelzenden, von Beilstein und Kreusler (4), von Martius und Wichelhaus (5), sowie von Armstrong und Field (s. o.) beschriebenen Dinitrokresol.

Identisch mit dem von Martius und Wichelhaus (6) aus Paratoluidin und wahrscheinlich auch mit dem von Armstrong und Field (s. o.) und von Beilstein und Kreusler (7) dargestellten *Dinitrokresol* ist, wie H. v. Pechmann (8) glaubt, dasjenige, welches Er aus Parakresolmetasulfosäure (9) mittelst Salpetersäure erhalten hat. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 84° schmelzen, wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind; beim Eindampfen der wässerigen Lösung scheiden sich Oeltropfen ab, die beim Erkalten zu feinen Nadeln erstarren. Mit Basen bildet

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 176. — (2) Derselbe war auf der Wiener Ausstellung (1873) in der belgischen Abtheilung als „Goldgelb" ausgestellt. — (3) Jahresber. f. 1869, 454. — (4) Jahresber. f. 1866, 360. — (5) Jahresber. f. 1869, 455. — (6) Jahresber. f. 1869, 453. — (7) Jahresber. f. 1866, 360. — (8) Ann. Chem. 173, 205; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 719. — (9) Dieser Bericht : Sulfosäuren, aromatische.

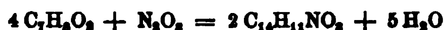
es gut krystallisirende, wasserfreie, meist schwer lösliche, schöngefärbte Salze, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Die meisten sind explosiv. Das *Ammoniumsalz* $C_7H_5(NO_2)_3ONH_4$ bildet mennigrothe Nadeln, die beim Erhitzen nicht verpuffen, sondern über 200° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das *Kaliumsalz* $C_7H_5(NO_2)_3OK$ bildet lange carmoisinrothe Nadeln, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Das *Baryumsalz* $[C_7H_5(NO_2)_3O]_2Ba$ krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die schwer in Wasser, fast nicht in Weingeist löslich sind. Das *Bleisalz* $[C_7H_5(NO_2)_3O]_2Pb$ ist ein gelbrother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich ist. Das *Silbersalz* $C_7H_5(NO_2)_3OAg$ scheidet sich aus verdünnter heifser Lösung in schön carmoisinrothen Nadeln aus und färbt sich am Lichte allmählich schwarz.

Nach C. Liebermann und H. Troschke (1) entstehen durch *Einwirkung von Ammoniak auf Orcin* bei Luftzutritt zwei Farbstoffe, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zu besitzen scheinen. Danach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung :


$$2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$$

bilden.

Versetzt man, nach P. Weselsky (2), eine in mehrere kleinere Gefäfse vertheilte ätherische Lösung von *Orcin* mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so setzen sich bei 24 stündigem Stehen dunkelbraune mikrokrystallinische Körner der Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ ab, die nach der Gleichung :


$$4\,C_7H_8O_2 + N_2O_3 = 2\,C_{14}H_{11}NO_3 + 5\,H_2O$$

entstanden sein kann. Die Ausbeute beträgt nur etwa 3 Proc. Durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man sie in etwas deutlicheren dunkelbraunen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 247. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 439.

Krystallen, welche einen metallgrünen Reflex besitzen. In Alkohol ist diese Verbindung viel weniger löslich als in Eisessig. In Aether ist sie nur spurenweise löslich. Am leichtesten löst sie sich, und zwar mit intensiver Purpurfarbe, in Wasser, das eine Spur eines Alkalis oder Ammoniak enthält. Diese Lösungen zeigen besonders bei grofser Verdünnung eine zinnoberrothe Fluorescenz, wie das Diazoresorufin (1). Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ mit purpurrother Farbe, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in eine braune übergeht. Beim Erhitzen verpufft sie nicht und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Behandelt man diesen Körper mit concentrirter heifser Salpetersäure, so erhält man eine dunkelrothbraune Lösung, aus der beim Erkalten die Verbindung $C_{14}H_7N_5O_{10}$ in glänzenden, fast zinnoberrothen Prismen auskrystallisirt. Für die Bildung dieses Körpers giebt Weselsky die Gleichungen :



$$C_{14}H_{11}NO_3 + N_2O_3 = C_{14}H_7N_3O_4 + 2\,H_2O;$$



$$C_{14}H_7N_3O_4 + 4\,HNO_3 = C_{14}H_7N_5O_{10} + 2\,NO_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindung löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak braun. Die ätherische Lösung zeigt noch in gröfster Verdünnung zinnoberrothe Fluorescenz. Die Verbindung $C_{14}H_7N_5O_{10}$ zersetzt sich nicht bei 160°, verpufft aber bei stärkerem Erhitzen. Sie scheint mit den salpeters. Tetraazoverbindungen des Resorcins (2) verwandt zu sein. — Bei der Darstellung der Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ entstehen noch zwei isomere *Nitroorcine* $C_7H_5(NO_2)(OH)_2$, welche in der von der Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ getrennten ätherischen Lösung enthalten sind. Destillirt man den braunen syrupösen Rückstand, der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt, mit Wasserdämpfen, so geht mit diesen das *α-Nitroorcin* über, das man am Besten durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Sublimiren reinigt. Es bildet lange goldglänzende orangerothe zarte Nadeln, schmilzt

(1) Jahresber. f. 1871, 724. — (2) Jahresber. f. 1871, 725.

bei 120° und löst sich in kaltem Wasser nur wenig mit gelber Farbe, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser löst es sich mit dunkelbraunrother Farbe und gleich darauf scheiden sich aus der noch heifsen Flüssigkeit bronzefarbige glänzende Nadeln der Verbindung $C_7H_5(NO_2)O_2 . Ba$ aus. Suspendirt man diese in heifsem Wasser und leitet Kohlensäure ein, so fällt kohlens. Baryum nieder und aus dem dunkelbraunrothen Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit metallglänzende grünlichbraune tafelförmige Kryställchen des sauren Salzes $[C_7H_5(NO_2)(OH)O]_2Ba$ aus. Zur Darstellung des *β-Nitroorcins* kocht man das nach dem Abtreiben der α-Modification durch Wasserdampf hinterbleibende harzige Product mehrmals mit Wasser, concentrirt die Lösung, filtrirt durch ein nasses Filter und wiederholt die Filtration zur Entfernung kleiner Mengen eines Harzes. Die so erhaltenen Krystalle reinigt man am Besten durch Kochen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Thierkohle. In dem Filtrat bilden sich dann kurze feine dunkelcitronengelbe Nadeln. Aus sehr concentrirter wässeriger Lösung scheidet sich das β-Nitroorcin zuerst als Oel aus, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Schmelzp. 115°. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_5(NO_2)(OH)_2 + H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Alkohol und Aether lösen es sehr leicht. Beim Absättigen des β-Nitroorcins mit der nöthigen Menge Barythydrat entsteht eine Lösung von der Farbe des doppelchroms. Kaliums, aus der sich bald das *neutrale Baryumsalz* $C_7H_5(NO_2)O_2 . Ba + 3 H_2O$ in dunkel morgenrothen krümlichen Krystallen ausscheidet. Durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung dieses Salzes entsteht das *saure Baryumsalz* $[C_7H_5(NO_2)(OH)O]_2Ba + 8 H_2O$, das in goldglänzenden, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Sättigt man die siedende Lösung des β-Nitroorcins mit kohlens. Baryum, so erhält man beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit glänzende kurze Nädelchen von etwas dunklerer Farbe. Dieser Körper scheint eine lose Verbindung von 1 Mol. des vorigen Salzes mit 3 Mol. Nitroorcin zu sein. Alkohol zieht daraus Nitroorcin aus und hinterläfst das saure Salz. — Versetzt man die ätherische

Lösung des β-Nitroorcins mit Brom bis zum Vorwalten des letzteren, so scheidet sich *Dibromnitroorcin* $C_7H_3Br_2(NO_2)(OH)_2$ aus, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gelbe glänzende Blättchen bildet, die unter Abgabe von Brom bei 112° schmelzen. Das *saure Baryumsalz* $[C_7H_3Br_2NO_2(OH)O]_2Ba + 2 H_2O$ entsteht durch Behandlung der kochenden Lösung des Dibromnitroorcins in Barytwasser mit Kohlensäure und krystallisirt in morgenrothen Nadeln. Ein dieser Bromverbindung entsprechendes Jodproduct entsteht durch Behandlung der alkoholischen Lösung des β-Nitroorcins mit Jod und Quecksilberoxyd. Es bildet dunkelgelbe kurze wollige Nädelchen.

J. Stenhouse (1) stellte *Monojodorcin* $C_7H_7JO_2$ dar durch allmähliches Eintragen von fein gepulverter Bleiglätte (2) in eine Lösung von 1 Th. trockenem Orcin und 2 Th. Jod in 6 Th. Aether. Die Einwirkung des Bleioxyds ist heftig und erfolgt unter Wärmeentwicklung. Nach dem Abdestilliren des Aethers zieht man das Monojodorcin mit Benzol aus dem Rückstand aus und reinigt es durch dreimaliges abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol. Da das Monojodorcin sich in wässeriger Lösung beim Kochen theilweise zersetzt, so muſs beim Umkrystallisiren längeres Kochen dieser Lösung vermieden werden. Das Monojodorcin krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 86·5° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung von Joddämpfen. Es löst sich nur wenig in kaltem, aber leicht in heiſsem Wasser, Aether und heiſsem Alkohol, weniger leicht in Benzol und heiſsem Petroleum, aus welchem es beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt. In Schwefelkohlenstoff löst es sich wenig. Es ist gänzlich frei von dem das reine Orcin charakterisirenden adstringirenden Geschmack. Kalte concentrirte Schwefelsäure

(1) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 53; Ann. Chem. Pharm. **171**, 310; Chem. News **29**, 53. — (2) Diese ist dem Quecksilberoxyd vorzuziehen, da das bei Anwendung des letzteren entstehende Jodquecksilber dem Jodorcin hartnäckig anhaftet und nur durch Umkrystallisiren aus verdünnter Jodkaliumlösung zu entfernen ist.

ist fast ohne Wirkung auf Monojodorcin, aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure tritt Zersetzung ein unter Freiwerden von Jod. — Stenhouse beobachtete bei der Darstellung des Trijodorcins (1) durch *Einwirkung von Jodmonochlorid auf Orcin*, daſs man eine ziemlich beträchtliche Menge Jodchloridlösung zur wässerigen Orcinlösung hinzusetzen kann, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Setzt man so lange eine verdünnte Lösung von Jodchlorid zu einer wässerigen Orcinlösung (1 Th. Orcin in 50 Th. Wasser), als der Anfangs entstehende Niederschlag beim Schütteln sich noch löst und schüttelt dann die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterläſst dieser beim Verdampfen eine unkrystallisirbare ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser leicht löst und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Jod entwickelt.

Nach P. Chrustschoff (2) entwickelt sich beim Erhitzen von festem *Aethylphenol* (3) mit Phosphorsäureanhydrid langsam Aethylen. Aus dem Rückstand lieſs sich durch Kali ein Phenol abscheiden, das den Siedepunkt des gewöhnlichen Phenols besaſs, mit Bromwasser Tribromphenol und mit Salpetersäure Pikrinsäure lieferte. (4)

R. Biedermann und L. Remmers (5) stellten *Bromnitronaphtol* $C_{10}H_5Br(NO_2)OH$ dar durch Kochen von Bromnitroacetonaphtylamin (6) mit Natronlauge. Es unterscheidet sich in seinem Aeuſseren kaum vom Nitronaphtol, schmilzt bei 142° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

(1) Jahresber. f. 1864, 550. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1165. — (3) Jahresber. f. 1869, 436. — (4) Bezüglich des analogen Verhaltens des Thymols und Carvacrols vgl. Jahresber. f. 1869, 451; f. 1873, 481 und diesen Bericht S. 476. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 538. — (6) Das *Bromnitroacetonaphtylamin* $C_{10}H_5Br(NO_2)(NH.C_2H_3O)$ wurde dargestellt durch Nitriren des von Rother (Jahresber. f. 1871, 717) beschriebenen, in Eisessig gelösten Bromacetnaphtalids (aus Acetnaphtylamin). Es schmolz bei 229°. Beim Kochen des *Bromacetnaphtalids* mit Natronlauge tritt keine Ammoniakentwicklung ein.

H. E. Armstrong (1) erhielt beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. trockenem Schwefelcyankalium mit 1 Mol. α-naphtalinsulfos. Kalium in ziemlich bedeutender Menge *α-Naphtylsulfid* $(C_{10}H_7)_2S$. Das übelriechende Destillat wird zur Entfernung von Naphtalin mit Wasser gekocht und dann aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisirt. Das Naphtylsulfid bildet lange weifse Nadeln, welche bei ca. 100° schmelzen, sich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösen. Aus β-naphtalinsulfos. Kalium entsteht in ähnlicher Weise ein in Schwefelkohlenstoff-Alkohol weit weniger lösliches Product, das einen höheren Schmelzpunkt besitzt und wohl das isomere *β-Naphtylsulfid* ist.

A. Osten (2) erhielt *Monhydroxyldiphenyl (Oxydiphenyl)* $C_{12}H_9(OH)$ (3) durch Einwirkung von salpetrigs. Kalium auf mit Wasser zum Brei angeriebenes schwefels. Monamidodiphenyl (4). Das durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Phenol bildet stark glänzende farblose Blättchen. Aus Chloroform krystallisirt es in atlasglänzenden Blättchen. Es ist sublimirbar, löst sich leicht in Alkohol und wird von Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst.

W. H. Perkin (5) erhielt *Monobromalizarin* $C_{14}H_7BrO_4$ durch 4- bis 5-stündiges Erhitzen von 3 Th. Alizarin mit 2·5 Th. in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom auf 180 bis 190°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet es orangefarbene Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt dann in federartig gruppirten, hell orangerothen Nadeln. Es löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösungen in Aetzkali, Ammoniak und kohlens. Natrium besitzen dieselben Färbungen wie die entsprechenden Alizarinlösungen und zeigt auch die Kalilösung dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösung des Alizarins in Kalilauge. Das Bromalizarin färbt Zeug fast in derselben Weise wie das Alizarin, doch erscheint

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 407. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 173. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 437. — (4) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (5) Chem. Soc. J. [2] **12**, 401 ; Monit. scientif. [3] **4**, 847.

das Roth weniger purpurn und die Purpurfarbe weniger blau als die mit Alizarin bewirkte Färbung. — Wird Bromalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt, so entsteht *Diacetylbromalizarin* $C_{14}H_5Br(C_2H_3O)_2O_4$, welches in blaſsgelben Nadeln krystallisirt. Es ist mäſsig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether. Durch alkoholische Kalilauge wird es in der Kälte rasch zersetzt. Mit alkoholischem Ammoniak färbt es sich roth, beim Kochen damit purpurn. — Durch Salpetersäure wird das Bromalizarin heftig unter Entwicklung von Brom und Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure angegriffen. Aus der Entstehung von Phtalsäure folgt für das Bromalizarin die Formel $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6HBr(OH)_2$. — Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenen Röhren verwandelt sich das Bromalizarin in eine indigblaue stickstoffhaltige Substanz.

F. de Lalande (1) hat *Purpurin* $C_{14}H_8O_5$ dargestellt durch allmähliches Erhitzen einer Lösung von 1 Th. Alizarin in 8 bis 10 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Arsensäure oder Braunstein. Man erwärmt bis die Temperatur auf 150 bis 160° gestiegen ist und ein Tropfen des Gemenges sich in etwas Aetznatron enthaltendem Wasser mit der Farbe des Purpurins auflöst. Das bei darauffolgendem Eingieſsen der Masse in Wasser niederfallende Purpurin wird durch Lösen in Alaun und Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser gereinigt. Es ist identisch mit dem natürlichen Purpurin. — In einer weiteren Abhandlung theilt de Lalande (2) mit, daſs bei mehrstündigem Erhitzen von Alizarin mit Methylnitrat auf 100° ein Körper entsteht, welcher wie Alizarin aussieht, in der Alaunbeize orangegelb färbt und bei Einwirkung von Alkalien sogleich, langsamer bei Behandlung mit Wasser in einen Körper übergeht, der ähnliche Farbenerscheinungen wie das Purpurin zeigt und mit Strecker's (3) *Nitropurpurin (Nitrooxyalizarin)* $C_{14}H_7(NO_2)O_5$ identisch zu sein

(1) Compt. rend. **79**, 69; Bull. soc. chim. [2] **22**, 425. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 541. — (3) Jahresber. f. 1868, 479.

scheint. Auch der bei Behandlung von Purpurin mit Salpetersäure entstehende Körper scheint damit identisch zu sein. Es fände danach bei der Darstellung des Strecker'schen Nitropurpurins durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin Oxydation und Nitrirung statt.

A. Rosenstiehl (1) hat das von Schützenberger und Schiffert (2) aus käuflichem Purpurin und durch Reduction von Purpurin mit Jodwasserstoffsäure oder Zinnoxydul-Kali dargestellte *Purpuroxanthin* untersucht. Letzteres erhält man nach Rosenstiehl leicht durch Erwärmen einer alkalischen Lösung von Purpurin mit gewöhnlichem Phosphor, wobei sich dieser ohne Gasentwicklung löst und sich die Reaction in wenigen Minuten vollendet. Das beim Eingiefsen in angesäuertes Wasser sich in fast theoretischer Menge abscheidende rohe Purpuroxanthin wird in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung nach Behandlung derselben mit Thierkohle durch Wasser gefällt. Das Purpuroxanthin besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$. Es ist demnach mit dem Alizarin isomer und ist wahrscheinlich identisch mit Rochleder's (3) Isalizarin. Es bildet ein lebhaft gelbes Pulver, sublimirt in orangegelben Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Essigsäure und Benzol und wird durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung als Gallerte gefällt, welche sich allmählich zu Flocken verdichtet. Die Alkalisalze sind in Wasser mit rother Farbe löslich. Das Calcium- und Baryumsalz lösen sich wenig in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe. Von siedender Alaunlösung wird das Purpuroxanthin gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Mit Alaun oder Eisensalzen gebeiztes Zeug färbt es nicht an. — Erhitzt man Purpuroxanthin mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und weifsem Phosphor unter gewöhnlichem Druck, so erhält man eine mehr grünlichgelbe Substanz, welche in Jodwasserstoffsäure, Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich ist und daraus in

(1) Compt. rend. 79, 764. — (2) Jahresber. f. 1864, 542. — (3) Jahresber. f. 1870, 878.

glänzenden Blättern krystallisirt. Dieser Körper läfst sich nicht sublimiren, löst sich in Alkalien mit brauner Farbe, oxydirt sich an der Luft wieder zu Purpuroxanthin und färbt mit Alaun gebeiztes Zeug ähnlich wie Quercitron. Seine Zusammensetzung ist entweder $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodwasserstoff auf Purpuroxanthin entstehen Anthracen und dessen Hydrüre. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Purpuroxanthin Anthracen. — Beim Kochen seiner alkalischen Lösung an der Luft geht das Purpuroxanthin unter Aufnahme von Sauerstoff wieder in Purpurin über, welches mit dem Purpurin aus Krapp identisch ist. — Rosenstiehl hat die Versuche von de Lalande (s. o.) über die Bildung des Purpurins durch Oxydation von Alizarin wiederholt und dessen Angaben bestätigt gefunden.

Nach A. Rosenstiehl (1) liefert *Anthraflavon* (2) beim Erhitzen in alkalischer Lösung zwei Körper, von denen der eine in Benzol und Alaunlösung löslich ist und gebeiztes Zeug wie Alizarin färbt, während der andere in der Alaunbeize wie Purpurin färbt, in Alaunlösung und Benzol wenig löslich ist und sich in Alkohol sehr leicht löst. Alle beide sind verschieden von dem von Auerbach (3) im künstlichen Alizarin entdeckten Isopurpurin.

Nach A. Rosenstiehl (4) geht *Chrysophansäure* beim Erhitzen in concentrirter alkalischer Lösung auf 195° in einen Körper über, welcher in verdünntem Alkohol viel löslicher als Chrysophansäure ist und sich aus der alkoholischen Lösung als krystallinisches dunkelrothes Pulver ausscheidet. Die alkalische Lösung ist etwas violetter als die des Alizarins. Er färbt in der Alaunbeize granatroth, in der Eisenbeize blaugrün und widerstehen diese Farben der Einwirkung von siedendem Seifenwasser.

Edm. ter Meer (5) hat vergeblich versucht eine *Verbin-*

(1) Compt. rend. **79**, 766. — (2) Jahresber. f. 1873, 622. — (3) Auerbach: Das Anthracen und seine Derivate. Berlin. Verlag von Oswald Seehagen. 1873. S. 122. — (4) Compt. rend. **79**, 766. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1200.

dung von Phenol mit Methylal darzustellen, es gelang Ihm jedoch eine *Verbindung von Anisol mit Methylal*, das *Dimethoxylphenylmethan* $CH_2(C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_3)_2$ zu erhalten. Zur Darstellung des letzteren versetzt man ein Gemenge von 60 g Anisol, 15 g Methylal und 280 g Eisessig mit einer abgekühlten Mischung von 26 g conc. Schwefelsäure und 280 g Eisessig, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmt, sich bald röthlich und schliefslich blauviolett färbt. Nach etwa 24stündigem Stehen wird mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird der fractionirten Destillation unterworfen und das über 360° Uebergehende für sich aufgefangen. Dieses Destillat erstarrt beim Abkühlen theilweise. Es wird in wenig Alkohol gelöst und die gut abgekühlte Lösung durch einen Krystall zum Krystallisiren gebracht. Das Dimethoxylphenylmethan bildet kleine fettglänzende rhombische weifse Blättchen, die bei 52° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei dem des Quecksilbers. In heifsem Alkohol ist es in jedem Verhältnifs, in kaltem Alkohol, in Eisessig, Aether, Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure löst es namentlich bei gelindem Erwärmen mit schön rother Farbe; durch Wasser wird es daraus nicht mehr gefällt. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und giebt Nitroproducte. — ter Meer hat ferner das *Dioxyphenyltrichloräthan* $CCl_3\text{-}CH(C_6H_4\text{-}OH)_2$ aus Phenol und Chloral dargestellt. Man versetzt ein gut mit Eiswasser abgekühltes Gemenge von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum eines gut abgekühlten Gemenges von 3 Volum Schwefelsäure und 1 Volum Eisessig, nimmt das Gemisch aus dem Eiswasser heraus und giefst, sobald Erwärmung, starke Röthung und heftige Reaction eintritt, unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Die abgeschiedene zähe, roth oder violett gefärbte Masse wird durch Waschen und mehrtägige Berührung mit Wasser fest. Sie wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Phenolgeruches mit Wasser digerirt. Darauf krystallisirt man aus Benzol-Alkohol um und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Benzol. Das Dioxyphenyltrichloräthan bildet kleine weifse Kry-

stalle, schmilzt bei 202° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heifsem Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Ueberschüssige siedende alkoholische Kalilauge löst es mit rother Farbe unter Abscheidung von Chlorkalium; Säuren fällen aus dieser Lösung ein rothes schmieriges Product. Schwefelsäure zersetzt das Dioxyphenyltrichloräthan in der Wärme. Durch Salpetersäure wird es leicht nitrirt. Das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehende *Diacetyl-Dioxyphenyltrichloräthan* CCl_3-$CH(C_6H_4$-O-$C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol in radial gruppirten kleinen Nadeln, die bei 138° schmelzen. — *Dioxyphenyläthylen* $CH_2{=}C(C_6H_4$-$OH)_2$ entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dioxyphenyltrichloräthan mit Zinkstaub. Nach 24stündigem Sieden ist das Product gewöhnlich chlorfrei. Alsdann wird vom Zink abfiltrirt und dieses mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird zum grofsen Theil abdestillirt, das braune Product in Wasser eingegossen und das Abgeschiedene aus Eisessig umkrystallisirt. Das Dioxyphenyläthylen bildet kleine weifse Krystalle, die bei 280° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich in verdünnter Kalilauge und beim Verdampfen dieser Lösung hinterbleiben Krystalle der Kaliumverbindung. Das *Diacetyl-Dioxyphenyläthylen* $CH_2{=}C(C_6H_4$-O-$C_2H_3O)_2$ bildet sich beim Kochen des Dioxyphenyläthylens mit Essigsäureanhydrid. Es ist ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 213°.

Nach Dianin (1) sind die von Ihm (2) durch Behandlung von α- und β-Naphtol mit Eisenchlorid dargestellten Verbindungen als *Dinaphtole* $C_{20}H_{12}(OH)_2$ zu betrachten. Das α-Dinaphtol liefert mit Benzoylchlorid das *Dibenzoyl-α-Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(O\,.\,C_7H_5O)_2$, welches in Alkohol und in Wasser unlöslich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 125 u. 487. — (2) Jahresber. f. 1873, 441.

ist, sich schwer in Benzol löst und daraus in kleinen zu Warzen vereinigten Rhomben krystallisirt. Es schmilzt bei 254°. Eine alkoholische Lösung von Aetzkali zerlegt es vollkommen in Benzoësäure und α-Dinaphtol. Während aus α-Dinaphtol nur diese Verbindung erhalten werden konnte, liefert das β-Dinaphtol zwei Benzoylderivate, das *Monobenzoyl-β-Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(OH)(O.C_7H_5O)$ und das *Dibenzoyl-β-Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(O.C_7H_5O)_2$. Ersteres krystallisirt in rhombischen Blättchen und schmilzt bei 204°, letzteres bildet vierseitige Prismen, die bei 160° schmelzen. Beide werden durch alkoholische Kalilauge in Benzoësäure und β-Dinaphtol zersetzt.

E. Fischer (1) hat das von Baeyer (2) dargestellte *Fluoresceïn (Phtaleïn des Resorcins)* $C_{20}H_{12}O_5 = C_6H_4\left\langle{CO\text{-}C_6H_3(OH) \atop CO\text{-}C_6H_3(OH)}\right\rangle O$ eingehender untersucht. Zur Darstellung desselben erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 195 bis 200°. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse vollkommen fest geworden ist. Durch Auskochen der zerriebenen dunkelrothen Schmelze mit Wasser entfernt man unzersetztes Resorcin und Phtalsäureanhydrid. Da die Reinigung des Productes durch Umkrystallisiren mit Schwierigkeiten verknüpft ist, führt man in die leicht zu reinigende Acetylverbindung über und zersetzt diese durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Fluoresceïn in hellgelben Flocken. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es ein ziegelrothes krystallinisches Pulver. Bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in Holzgeist scheidet es sich in hellgelben, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Es ist nicht flüchtig und nicht schmelzbar, in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und Aceton. Charakteristisch ist die grüne äußerst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung, welche die geringsten Spuren der Substanz leicht erkennen läßt (3).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1911. — (2) Jahresber. f. 1871, 441. — (3) Es genügt daher zur *Prüfung auf Resorcin*, eine kleine Menge der zu unter-

Beim Erhitzen von Fluoresceïn mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° wird das an beide Resorcinreste gebundene Sauerstoffatom nicht zu Hydroxyl reducirt. Aetzkali zersetzt Fluoresceïn erst in hoher Temperatur, wobei Benzoësäure und Resorcin entsteht. — Das *Diacetylfluoresceïn* $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ wird erhalten durch Kochen von Fluoresceïn (Rohproduct) mit 3 Th. Essigsäureanhydrid. Die dunkelrothe Lösung wird mit überschüssigem Alkohol versetzt, wodurch die Acetylverbindung langsam, aber vollständig in gelben Blättchen ausgeschieden wird, die beim Umkrystallisiren aus Aceton farblos werden. Es ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch alkoholische Kalilauge leicht in Fluoresceïn und Essigsäure zersetzt. Bei 200° (uncorr.) schmilzt es und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Das der Acetylverbindung sehr ähnliche *Dibenzoylfluoresceïn* entsteht beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° und wird durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. Schmelzp. 215°. — *Dichlorphtaleïnphenolanhydrid* $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ bildet sich bei 1- bis 2stündigem Erhitzen von 1 Mol. Fluoresceïn und 2 Mol. PCl_5 auf 100°. Durch Digestion der dunkelrothen Schmelze mit verdünnter Natronlauge, Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol erhält man es in farblosen kleinen Prismen. Es schmilzt bei 252° (uncorr.) und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Von wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert und beim Schmelzen mit Aetzkali tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Durch Erhitzen mit Kalkmilch auf 230° geht es wieder in Fluoresceïn über. Es gelang nicht, das an beide Resorcin-Reste gebundene Sauerstoffatom mittelst PCl_5 ebenfalls durch Cl_2 zu ersetzen. Wird Dichlorphtaleïnphenolanhydrid mit rauchender Jodwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, so geht es unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in

suchenden trockenen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde auf 200° zu erhitzen und das Product mit Ammoniak zu versetzen. Selbst die Anwesenheit großer Mengen anderer Phenole (Orcin, Phenol, Hydrochinon, Naphtol) beeinträchtigt die Reaction nicht.

die Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$ über. Diese erhält man durch Auskochen des Röhreninhaltes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen rhomboëderähnlichen Blättchen. Sie schmilzt bei 229 bis 230° (uncorr.) und ist in verdünnter Alkalilauge löslich. — Eine *Verbindung von Fluoresceïn mit SO_3* entsteht durch Erwärmen von Fluoresceïn mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung in Holzgeist beim langsamen Verdunsten in hellrothen prismatischen Krystallen erhalten. Sie ist dem Fluoresceïn sehr ähnlich und wird durch Kochen mit Wasser oder Basen leicht in letzteres umgewandelt. — *Tetranitrofluoresceïn* $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$ bildet sich neben Phtalsäure unter heftiger Reaction beim Lösen von Fluoresceïn in rauchender Salpetersäure. Es krystallisirt aus Eisessig in schwach gelben kleinen Prismen. Seine rothe wässerige Lösung färbt Wolle intensiv und echt rothgelb. Beim Erhitzen verpufft es.

E. Jäger (1) hat *Dithymyltrichloräthan* $CCl_3\text{-}CH(C_{10}H_{12}\text{-}OH)_2$ dargestellt. Zur Gewinnung desselben löst man in 1 Mol. Choral 2 Mol. Thymol auf und bringt dann unter Umrühren und guter Abkühlung etwa die 4- bis 5fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu. Es scheidet sich hierbei allmählich eine weiſse harzartige Masse ab, die in Berührung mit Wasser bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Product kocht man mit Wasser, nöthigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, krystallisirt einigemale aus Alkohol um und erhält so eine in ziemlich groſsen monoklinen Spieſsen krystallisirende *Verbindung von Dithymyltrichloräthan mit 1 Mol. Alkohol.* Das Dithymyltrichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Holzgeist, unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt es eine schwer zu reinigende krystallisirende Nitroverbindung. In verdünnter Kalilauge ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1197.

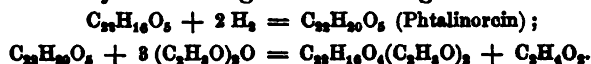
das Dithymyltrichloräthan in der Kälte nicht löslich, durch warme oder concentrirte Kalilauge wird es unter Schwärzung zersetzt. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden die beiden Hydroxylwasserstoffatome leicht ersetzt. Beim Kochen des in Alkohol gelösten Dithymyltrichloräthans mit Zinkstaub wird das Chlor ganz aus demselben herausgenommen und man erhält, wenn man den Alkohol abdestillirt und den dickflüssigen Rückstand in Wasser gieſst, eine weiſse klebrige, bald fest werdende Masse, die sich an der Luft und am Licht leicht röthet. Wird dieselbe mit sehr kaltem Eisessig gewaschen, so hinterbleibt ein weiſser Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kleinen Würfeln erhalten wird. Die Analyse ergab annähernd die für eine *Verbindung von Dithymyläthan mit 1 Mol. Essigsäure* passenden Zahlen. Bei 138 bis 140° geht alle Essigsäure fort. Die Analyse dieses Productes ergab mit der Formel $C_{22}H_{30}O_2$ gut übereinstimmende Zahlen. Bei der Analyse der daraus dargestellten Acetylverbindung zeigte sich, daſs die beiden Hydroxylgruppen noch intact vorhanden waren. Aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, besonders aber aus der Essigsäure, mit der das Rohproduct gewaschen war, wurde durch sehr langes fractionirtes Umkrystallisiren eine Verbindung $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2{=}C(C_{10}H_{12}.OH)_2$ erhalten. Sie ist am Licht sehr unbeständig. Oxydirt man das Gemisch der beiden chlorfreien Körper, wie man es beim Behandeln von Dithymyltrichloräthan mit Zinkstaub erhält, mit Ferridcyankalium in neutraler Lösung (bei Gegenwart von Alkalien verharzt Alles), so scheiden sich unter Entwicklung von Blausäure nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen feine, stark glänzende, grüne Nädelchen ab, die in ganz dünner Schicht das Licht roth durchlassen. Nach längerem Auskochen mit Wasser sind sie frei von unorganischen Körpern. Die Analyse ergab der Formel $C_{44}H_{56}O_5$ entsprechende Zahlen. In den meisten Lösungsmitteln ist diese Verbindung schwer oder gar nicht löslich, blos aus siedendem Aceton läſst sie sich, aber auch nur mit groſsen Verlusten, umkrystallisiren. Bei langem Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid entsteht eine farb-

lose Lösung, aus der sich beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes Harz abscheidet. Aus der von den grünen Krystallen abfiltrirten ursprünglichen Lösung fällt Wasser einen gelben flockigen Niederschlag. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in weifsen sechsseitigen Tafeln. Seine Zusammensetzung ist entweder $C_{22}H_{30}O_{8}$, oder wohl eher $C_{22}H_{28}O_{8}$.

E. Fischer (1) hat *Phtaleïnorcin* $C_{22}H_{16}O_{5}$ dargestellt durch 2stündiges Erhitzen von 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 5 Th. destillirtem Orcin und 5 Th. Schwefelsäure auf 135°. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaction glatt und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niederer Temperatur immer in beträchtlicher Menge auftritt. Durch Lösen der rothbraunen Schmelze in verdünnter Kalilauge, kurzes Kochen der Lösung, Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren des Productes aus Aceton erhält man das Phtaleïnorcin in farblosen, meist garbenförmig zusammengewachsenen Nadeln. Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Kocht man es mit concentrirter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein dem Cöruleïn (2) sehr ähnlicher Körper in dunkelbraunen Flocken aus, der sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst und durch Baryt als schwarzer Lack gefällt wird. — Das beim Kochen des Phtaleïnorcins mit Essigsäureanhydrid entstehende *Diacetylphtaleïnorcin* $C_{22}H_{14}O_{5}(C_{2}H_{3}O)_{2}$ krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln und ist in Alkalien unlöslich. — Mit Mineralsäuren vereinigt sich das Phtaleïnorcin zu dunkelrothen unbeständigen Körpern, von denen die *Verbindung des Phtaleïnorcins mit Salzsäure* $C_{22}H_{16}O_{5} + HCl$ am leichtesten rein zu erhalten ist. Sie scheidet sich beim Abdampfen einer mit concentrirter Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Phtaleïns in dunkelrothen Flocken ab. Die Salzsäure entweicht daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, rascher beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser. — Bei Zusatz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1214. —(2) Jahresber. f. 1871, 444.

von Brom zu einer siedenden Lösung von Phtaleïnorcin in Essigsäure entsteht *Tetrabromphtaleïnorcin*, bei Anwendung kalter alkoholischer Lösung *Pentabromphtaleïnorcin*. Beide Körper sind schwach gelbe krystallinische Pulver, die in fast allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich sind. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit schwarzbrauner Farbe. — Die Lösung des Phtaleïnorcins in verdünnter Natronlauge wird durch Erwärmen mit Zinkstaub rasch entfärbt und beim Ansäuern mit Schwefelsäure fällt das gebildete *Phtalinorcin* in weifsen Flocken aus. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft rasch zu Phtaleïn. Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Zusatz von concentrirten Mineralsäuren zu der heifsen alkalischen Lösung. Das Phtalin selbst konnte in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden; seine Zusammensetzung wurde daher indirect ermittelt durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige *Acetylverbindung* $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. Letztere entsteht beim Kochen des Phtalins mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Benzol in farblosen, würfelförmigen, bei 211° (uncorr.) schmelzenden Krystallen. Fischer giebt für die Bildung des Phtalinorcins und dessen Acetylverbindung die Gleichungen :



$$C_{22}H_{16}O_5 + 2\,H_2 = C_{22}H_{20}O_5 \text{ (Phtalinorcin)};$$
$$C_{22}H_{20}O_5 + 3\,(C_2H_3O)_2O = C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2 + C_2H_4O_2.$$

Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen Elementen.

C. Loring Jackson (1) erhielt bei der Einwirkung von (1 Mol.) Natriumdiselenid (Na_2Se_2) und (2 Mol.) Benzylchlorid am Rückflufskühler *Dibenzyldiselenid* = $(C_7H_7)_2Se_2$. Aus erkaltendem Alkohol wird dasselbe in gelben Krystallflocken erhalten. Es zersetzt sich an der Luft sehr leicht, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes, unter Rothfärbung,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1277.

ist geruchlos, schmilzt bei 90° und löst sich wenig in kaltem, besser in heifsem Alkohol, sowie Aether. Bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure wird das Dibenzyldiselenid in *benzylselenige Säure* (C_7H_7SeO,OH) verwandelt, mit welcher die von Rathke (1) beschriebene äthylselenige Säure homolog ist. Die benzylselenige Säure krystallisirt in platten Prismen, schmilzt bei 85°, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und ist wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Das mittelst des Ammoniumsalzes dargestellte Silbersalz C_7H_7SeO, OAg ist aus vielem kochenden Wasser in haarförmigen Krystallen zu erhalten. — *Trimethylselenin* entsteht nach Jackson aus Dibenzyldiselenid, wenn es mit Methyljodid in einer verschlossenen Flasche zwei Tage lang hingestellt wird. Die wässerige Lösung wird von einem schwarzen Rückstande abgegossen, etwas verdampft und so lange mit Chlorsilber digerirt, als noch Jodsilber dadurch nachzuweisen ist. Das Filtrat giebt mit Platinchlorid die Platinverbindung des Trimethylselenins $[(CH_3)_3Se, Cl)_2PtCl_4$, welche aus vielem heifsem Wasser in dunkelrothen Octaëdern anschiefst.

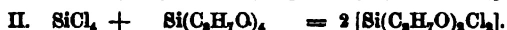
Von A. Cahours (2) wurde *Silicopropyläther* $[Si(C_3H_7O)_4]$ dargestellt durch Einwirkung von wasserfreiem Propylalkohol auf Chlorsilicium. Den ersteren trägt man in kleinen Portionen in das letztere ein und gewinnt nach Vollendung der Einwirkung und Rectification den neuen Körper als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 225 bis 227° und dem spec. Gew. 0·915 bei 18°. Mit kochendem Wasser zersetzt es sich leicht unter Abscheidung von Kieselsäure. — *Silicopropylmonochlorid* $[Si(C_3H_7O)_3Cl]$ entsteht durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Silicopropyläther in verschlossenen Gefäfsen bei 160° nach folgender Reaction : $SiCl_4 + 3[Si(C_3H_7O)_4] = 4[Si(C_3H_7O)_3Cl]$. Die Verbindung siedet bei 208 bis 210° und besitzt die Dichtigkeit 0·980. Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf dieselbe bei 160 bis 165° oder auch auf Silicopropyläther in geeigneten Ver-

(1) Jahresber. f. 1869, 215. — (2) Compt. rend. 1873, 76, 1383.

hältnissen erhält man *Silicopropyldichlorid* $[Si(C_3H_7O)_2Cl_2]$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte zwischen 185 und 188° und der Dichtigkeit 1·028 :



$$\text{I.}\quad SiCl_4 + 2\,[Si(C_3H_7O)_3Cl] = 3\,[Si(C_3H_7O)_2Cl_2];$$



$$\text{II.}\quad SiCl_4 + Si(C_3H_7O)_4 = 2\,[Si(C_3H_7O)_2Cl_2].$$

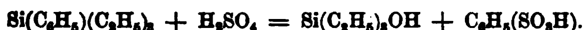
Boropropyläther entsteht durch Einleiten von Borsäurechlorid in absoluten Propylalkohol bei 0°. Derselbe ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von schwachem ätherischem Geruch und brennendem, hinterher schwach bitterem Geschmack. Er ist leicht löslich in Aether sowie in Alkohol und besitzt eine Dichtigkeit von 0·867 bei 16°. Durch Wasser wird er zersetzt unter Abscheidung von Borsäure; er besitzt die Formel $Bo(C_3H_7O)_3$.

A. Ladenburg (1) theilte Seine (2) Untersuchungen über den *Orthosilicoëssigäther*, die *Silicoëssigsäure* und den *Orthosilicopropionsäuremethyläther* ausführlicher mit.

A. Ladenburg (3) hat Seine (4) Untersuchung über *Siliciumphenylverbindungen* ausführlicher mitgetheilt und fortgesetzt. Erhitzt man Siliciumphenyltrichlorid $SiC_6H_5Cl_3$ mit Zinkäthyl in zugeschmolzenen Röhren in etwa gleichen Mengen einige Stunden auf 150°, nach dem Oeffnen eben so lang auf 160° und nach abermaligem Entlassen der Gase auf 165°, bis bei weiterem Erhitzen keine Gase mehr entstehen, so bildet sich neben Chlorzink hauptsächlich *Siliciumphenyltriäthyl* $SiC_6H_5(C_2H_5)_3$. Zur Gewinnung desselben trägt man den Röhreninhalt vorsichtig in Wasser ein, löst das abgeschiedene Zinkoxyd durch Salzsäure, trennt die Oelschicht zweckmäſsig nach Zusatz von Aether, wäscht, trocknet und fractionirt. Das Siliciumphenyltriäthyl ist eine farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit, deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich, aber schwächer riecht, das in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist. Es verbrennt

(1) Ann. Chem. **173**, 143. — (2) Jahresber. f. 1872, 431; f. 1873, 522. — (3) Ann. Chem. **173**, 151; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 387. — (4) Jahresber. f. 1873, 523.

mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Spec. Gew. bei 0° = 0·9042. Bei Einwirkung von sehr concentrirter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit schwarz, indem der Geruch von Nitrobenzol auftritt. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein und beim Erwärmen verläuft die Zersetzung auch wieder unter Abspaltung der Phenylgruppe. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure scheint das Siliciumphenyltriäthyl unter Bildung von *Triäthylsilicol* zersetzt zu werden:



$$Si(C_6H_5)(C_2H_5)_3 + H_2SO_4 = Si(C_2H_5)_3OH + C_6H_5(SO_3H).$$

Beim Erwärmen von Siliciumphenyltriäthyl mit Brom am Rückflufskühler entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein bei 270 bis 280° siedendes Bromsubstitutionsproduct des Siliciumphenyltriäthyls. Leitet man unter zeitweiligem Abkühlen langsam Chlor in Siliciumphenyltriäthyl ein, behandelt das unter 250° Siedende von neuem mit Chlor, wäscht mit wenig Wasser und fractionirt nach dem Trocknen mit kohlens. Kalium, so erhält man eine kleine Menge einer bei 260 bis 265° siedenden dicken, aromatisch riechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $SiC_{12}H_{19}Cl$. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und wird davon nicht zersetzt. Sie brennt mit rufsender, grün gesäumter Flamme. Spec. Gew. bei 0° = 1·0185. Beim Erhitzen derselben mit Alkohol und essigs. Kalium auf 250° liefert sie keinen Essigäther. — Neben dem Siliciumphenyltriäthyl bilden sich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumphenyltrichlorid noch zwei andere Körper, von denen der eine *Siliciumäthyl* (Siedep. 147 bis 152°), der andere *Siliciumdiphenyldiäthyl* $Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$ (Siedep. ca. 310°) zu sein scheint.

A. Ladenburg (1) hat durch Erhitzen von Quecksilbertolyl vom Schmelzp. 238° (s. u.) mit Chlorsilicium auf 300 bis 320° und fractionirte Destillation des Productes *Siliciumtolylchlorür* $SiC_7H_7Cl_3$ dargestellt. Es ist eine das Licht stark brechende, dem Chlorsilicium ähnlich riechende, rauchende und zähe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und dadurch

(1) Ann. Chem. 173, 165; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 389.

zersetzt wird. Tröpfelt man es in Ammoniak, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab, der zweckmäſsig in Aether aufgenommen wird und beim Verdunsten des Aethers zunächst als Oel hinterbleibt, das sich nach und nach in eine zähe Masse und schlieſslich in einen festen weiſsen durchscheinenden amorphen harten Körper verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Trocknen bei 100° ergab die Analyse dieser Verbindung Zahlen, welche zwischen den von der Formel der *Silicotolylsäure (Tolylsiliconsäure)* $C_7H_7 . SiO_2H$ und den von deren Anhydrid $(SiC_7H_7O)_2O$ verlangten lagen. Bei etwa 150° schmilzt die Silicotolylsäure und geht bei 200° vollständig in ihr *Anhydrid* über.

Organometallverbindungen.

Nach D. Tommasi (1) wird *Aethylenbromür* von Zink zwar nicht für sich, aber dann lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, wenn es sich in alkoholischer Lösung befindet. Lösungen von Aethylenbromür in Aether, Essigsäure und Amylalkohol reagiren ähnlich gegen Zink, dagegen wird die Reaction verhindert durch die Gegenwart von Chloroform. Das Product der Einwirkung ist *Aethylen* und wahrscheinlich ein Körper C_2H_4Zn. Magnesium ist ohne Wirkung auf Lösungen von Aethylenbromür.

F. C. Hartwig (2) theilt Versuche mit über die Darstellung von *organischen Thalliumverbindungen*: — *Thalliumdiäthylchlorür.* Eine ätherische Lösung von Thalliumtrichlorid, durch Einwirkung von Chlor auf in reinem und trockenem Aether vertheiltes Thalliumchlorür erhalten und durch Kohlensäure von Chlor, Chlorwasserstoff und den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aether befreit, wird langsam in Zinkäthyl, welches

(1) **Bull. soc. chim. [2] 21, 549. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 298.**

mit dem doppelten Volum Aether vermischt ist, eingetragen. Das Product giebt mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt die reine Verbindung in schönen glänzenden Schuppen. Dieselbe ist nicht unveränderlich am Lichte und zersetzt sich über 190° erhitzt unter schwacher Verpuffung zu Thalliumchlorür und einem brennbaren Gase. Die Bestimmung des Thalliums in dieser Verbindung geschieht am besten auf die Weise, dafs man dieselbe mit Salpetersäure im Becherglase zersetzt, kohlensaures Natron bis zur Neutralisation hinzufügt und die concentrirte Lösung durch Jodkalium fällt. Das Präcipitat (Jodthallium) wird mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet. — Durch Wechselzersetzung mit Silberverbindungen in wässeriger Lösung lassen sich aus dem Thalliumdiäthylchlorür Salze des Thalliumdiäthyls erhalten. *Schwefelsaures Thalliumdiäthyl* $S[Tl(C_2H_5)_2]_2O_4$ ist ein sehr leicht lösliches, in zumeist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei 205° unter schwacher Explosion sich zersetzt. *Phosphorsaures Thalliumdiäthyl* krystallisirt in Nadeln, ist leicht löslich und verpufft bei 189°. *Salpetersaures Thalliumdiäthyl* ist schwer löslich und explodirt bei 236°. *Essigsaures Thalliumdiäthyl* schmilzt vorsichtig erhitzt bei 212° und destillirt bei 245°, zersetzt sich aber beim *raschen* Erhitzen explosionsartig. — *Thalliumdiäthyljodür* $[Tl(C_2H_5)_2J]$ wird dargestellt durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Thalliumdiäthyl und Jodbaryum. Aus dem Niederschlag, welcher neben schwefelsaurem Baryum den neuen Körper enthält, zieht man den letzteren durch kochendes Wasser aus, welcher sich sodann beim Erkalten in weifsen seideglänzenden Blättchen abscheidet. Das Thalliumdiäthyljodür ist in 1000 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Es zersetzt sich unter Verpuffung bei 195°. Durch Silberoxyd und Wasser gelingt es nicht, das Jodür oder das oben erwähnte Chlorür in das Hydroxyd überzuführen, dieses entsteht aber durch Zerlegung von schwefelsaurem Thalliumdiäthyl mit Baryumhydroxyd und ist sodann im Filtrate enthalten. Das *Thalliumdiäthylhydroxyd* $[Tl(C_2H_5)_2OH]$ krystallisirt in haarförmigen seideglänzenden Nadeln, die

leichter in kaltem, als in heifsem Wasser löslich sind und sich bei 211° explosionsartig zersetzen. Gegen Lackmuspapier und Säuren (mit Ausnahme der Kohlensäure, welche damit keine Verbindung eingeht) verhält es sich wie eine Base.

L. Carius und C. Fronmüller (1) veröffentlichen Versuche zur Darstellung von *Thalliumtriäthyl,* welche sämmtlich negative Resultate aufweisen.

A. Ladenburg (2) erhielt bei der Darstellung von Quecksilbertolyl nach den Angaben von Dreher und Otto (3) zwei *isomere Quecksilbertolyle* $Hg(C_7H_7)_2$. Krystallisirt man nämlich das nach Dreher und Otto erhaltene Product aus Benzol um, so scheidet sich zunächst das in verfilzten Nadeln krystallisirende (Para-)Quecksilbertolyl vom Schmelzp. 238° aus, während aus der Mutterlauge tafelartige Krystalle des anderen Quecksilbertolyls vom Schmelzp. 107° erhalten werden. Die Nadeln ändern bei weiterem Umkrystallisiren ihre Form nicht, aber die tafelartigen Krystalle verwandeln sich dabei in grofse wasserhelle Krystalle, welche nach Messungen von A. Sadebeck dem triklinen System angehören. Axenverhältnifs : a : b : c = 0·5051 : 5302 : 1. Neigung der Axen im rechten oberen Octanten : a : b = 90°29′, a : c = 90°25′, b : c = 86°59′. Comb. : P′.′P . P,.,P . 0P. Die Fläche 0P ist concav gekrümmt. Der Bruch der Krystalle ist muschelig (4).

Aldehyde.

B. C. Brodie (5) schliefst aus der Analyse (6) eines Gasgemisches, welches durch Einwirkung der Elektricität auf unge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 302. — (2) Ann. Chem. **173**, 162; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 389. — (3) Jahresber. f. 1870, 532. — (4) Die krystallographische Bezeichnung ist dieselbe wie in : Elemente der Krystallographie von Rose, 3. Aufl., Fig. 190. — (5) Ann. Chem. **174**, 284; Chem. News **29**, 96; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 171. — (6) Dieselbe ergab nach Entfernung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Spuren von Sauerstoff und unter Abzug einer kleinen Menge Stickstoff : H = 97·14 Proc., CH_4 = 0·10 Proc., CH_2O = 2·76 Proc. Eine andere Probe enthielt etwas mehr Sumpfgas.

fähr gleiche Volume Wasserstoff und Kohlensäure unter gewissen Bedingungen (?) erhalten war, daſs sich hierbei *Formaldehyd* synthetisch nach der Gleichung $CO_2 + 2H_2 = COH_2 + H_2O$ gebildet habe.

F. Beilstein (1) erwähnt unter den in Wien im Jahre 1873 ausgestellten Producten der Bleizuckerfabrik von Elb und Pfund in Blasewitz bei Dresden eines *Aldehyds*, welcher in billiger Weise, ohne Anwendung von Oxydationsmitteln wie Braunstein oder Chromsäure, durch ozonisirte Luft dargestellt wird. Derselbe dient in ausgedehntem Maſsstabe zur Bereitung von Aldehydgrün.

Berthelot (2) hat beobachtet, daſs mit Wasserstoff verdünnter *Aldehyddampf* (im Verhältniſs von 5 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Aldehyd) bei Dunkelrothgluth in Kohlenoxyd und Methan zerfällt : $C_2H_4O = CH_4 + CO$. Ein kleiner Theil ($^1/_6$) bleibt — bei halbstündigem Erhitzen — unverändert, ein anderer scheint in Condensationsproducte überzugehen.

Die Einwirkung des *Broms auf Aldehyd* war bisher nur einmal, von Haarmann (3), untersucht worden. A. Pinner (4) fand bei einem erneuten Studium dieser Reaction, daſs Brom sowohl in Substanz wie als Gas zu heftig auf gewöhnlichen Aldehyd sowie auf Paraldehyd einwirkt, um zu reinen Körpern zu führen. Glatt vollzieht sich dagegen die Reaction, wenn man Paraldehyd in etwa dem doppelten Gewicht Essigäther löst und zu der abgekühlten Lösung das Brom sehr langsam zutropfen läſst. Je nach der Quantität des angewandten Broms (2 oder 3 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd) bildet sich als Hauptproduct Dibrom- oder Tribromaldehyd (Bromal). Das *Dibromaldehyd* $C_2H_2Br_2O$ stellt eine farblose, bei 140 bis 142° siedende, dem Bromal ähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche die Haut stark ätzt und sich in Wasser sehr leicht und unter starker Erwärmung löst. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu festem *Dibrom-*

(1) „Die chemische Groſsindustrie u. s. w.“, Leipzig, 1878. S. 22; Dingl. pol. J. **211**, 77. — (2) Compt. rend. **79**, 1100. — (3) Jahresber. f. 1870, 601. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1499.

aldehydhydrat $C_2H_2Br_2O + H_2O$, welches lange Nadeln bildet; mit mehr Wasser übergossen oder auch bei längerem Stehen erstarrt es allmählich zu einer festen Modification, welche wahrscheinlich mit dem von Haarmann erhaltenen Körper identisch ist. Durch starke Basen wird Dibromaldehyd zersetzt, aber ohne Bildung von Methylenbromid. Mit Blausäure vereinigt es sich zu einem nicht krystallisirenden Additionsproduct, $CH_2Br_2O + HCN$, welches durch Alkalien wieder zersetzt, durch Kochen mit Salzsäure in eine noch nicht krystallisirt erhaltene *Dibrommilchsäure* $C_3H_4Br_2O_3$ übergeführt wird. Das auf analoge Art dargestellte *Bromalcyanhydrat* $C_2HBr_3O + HCN$ wird durch Uebergießen mit starker Salzsäure fest und krystallisirt dann aus Alkohol in dicken farblosen Prismen, durch längeres Digeriren mit schwächerer wird es in bisher nur flüssig erhaltene *Tribrommilchsäure* $C_3H_3Br_3O_3$ übergeführt.

N. Tawildarow (1) erhielt bei der Wiederholung der Versuche von Wurtz und Frapolli (2) über die Einwirkung von *Phosphorpentabromid* auf *Acetaldehyd* keine Spur von Aethylidenbromid, sondern eine Verbindung $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4O \cdot C_2H_3OBr$, welche Er (3) auch direct durch Erhitzen von *Aldehyd* mit *Acetylbromid* auf 130° darstellen konnte. Sie siedet unter geringer Zersetzung bei 135 bis 145° und giebt mit Natriumäthylat Essigsäure und Acetal. — Erhitzt man die Producte der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stunden lang auf 180°, so entsteht unter Anderem eine geringe Menge Aethylenbromid.

Im Anschluſs an die Versuche von Schiff (4), Roth (5), Schuster (6) und Medicus (7) hat M. Nencki (8) *Aldehyd auf* einige *Amide* einwirken lassen. Benzamid wird von reinem Aldehyd nur wenig gelöst, leicht jedoch und unter Temperatur-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 488 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1858, 289. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 781 u. 784 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1869, 605; f. 1871, 956. — (5) Jahresber. f. 1870, 628. — (6) Daselbst 624. — (7) Ann. Chem. Pharm. 157, 44. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 158.

erhöhung bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer weifsen krystallinischen Masse von *Aethylidenbenzamid* $CH_3 . CH(NH . CO . C_6H_5)_2$. Dasselbe schmilzt bei 188°, löst sich sehr wenig in heifsem Wasser, leicht in Aether und heifsem Alkohol, aus welchem es beim Abkühlen in rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es unter Wasseraufnahme in Aldehyd und Benzamid. Urethan löst sich leicht in Aldehyd. In dieser Lösung beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation von *Aethylidenurethan*. Dasselbe entsteht sofort und unter starker Erwärmung beim Zufügen einiger Tropfen Salzsäure; aus der erkalteten Lösung fällt es durch Wasser in atlasglänzenden Nadeln. Das Aethylidenurethan $CH_3 . CH(NH . COOC_2H_5)_2$ schmilzt bei 126°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem. Geschmack- und geruchlos. Nicht unzersetzt destillirbar. Durch verdünnte Säuren entsteht wieder Urethan und Aldehyd. — Die Wirkung der Salzsäure bei der Bildung der beiden beschriebenen Körper ist eine fermentative und jedenfalls nicht auf vorübergehende Bildung von Aethylidenchlorid zurückzuführen, denn letzteres wirkt selbst bei 120° auf Urethan nicht ein. Alkalien und verdünnte Essigsäure zeigen nicht die Wirkung der Salzsäure. — Während Reynolds (1) durch Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Aldehyd Aethylidensulfoharnstoff $C_2H_4 . CSN_2H_2$ erhielt, entsteht beim Erwärmen einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von Sulfoharnstoff mit Aldehydammoniak eine Verbindung $C_5H_{11}N_3S$, welche sich als Brei kleiner Nadeln ausscheidet, sobald die Flüssigkeit zu kochen beginnt und durch Umkrystallisiren aus 90procentigem Weingeist gereinigt wird. Die Entstehung dieses als *Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs* aufzufassenden Körpers erfolgt nach der Gleichung :



$$2\,C_2H_4O, NH_3 + CSN_2H_4 = CS(C_2H_4)_2N_2, NH_3 + 2\,H_2O + NH_3.$$

Er ist schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem

(1) Jahresber. f. 1871, 788.

Alkohol und Aether und schmilzt bei 180°. Die wässerige Lösung, welche intensiv bitter schmeckt, zerfällt bei fortgesetztem Kochen, schneller bei Gegenwart von Säuren, in Aldehyd, Sulfoharnstoff und Ammoniak.

Nach C. Jehn (1) ist *Chloralhydrat* leicht löslich in fetten und ätherischen Oelen. — Derselbe (2) hat die von Ihm (3) angegebene Reaction von *Chloralhydrat* gegen *Pfeffermünzöl* auf Grund gegentheiliger Erfahrungen von anderer Seite nochmals geprüft und gefunden, dafs dieselbe nur mit französischem, nicht mit deutschem oder englischem Pfeffermünzöl eintritt. Die drei Sorten unterscheiden sich auch im Verhalten gegen Schwefelsäure und Weingeist.

Chloralalkoholat giebt nach M. Faithorne (4) mit Bleisubnitrat einen weifsen, *Chloralhydrat* keinen Niederschlag. Fügt man zu einer Mischung von Chloralhydrat mit Kaliumdichromat warme Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die durch Ammoniak roth, durch Aetznatron blaugrün, durch Kali blau wird. In Schwefelsäure löst es sich unter merklicher Temperaturerniedrigung. Chloralhydrat löst Morphin, Chinin, Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Aconitin und Atropin; ebenso Phenol, dessen Löslichkeit in Wasser es auch vermehrt. — R. F. Fairthorne (5) hat die Löslichkeit von Morphin, Veratrin und Atropin in Chloralhydratlösung (3 Chloralhydrat : 1 Wasser) genauer bestimmt und giebt Vorschriften zum Dispensiren derartiger Lösungen.

Chloralhydrat vereinigt sich nach J. F. Brown (6) mit *Campher* beim Zusammenreiben unter schwacher Temperaturerhöhung (3° F.) zu einer Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, welche sich in Alkohol und Aether leicht löst, aber durch Wasser allmählich in ihre Componenten zersetzt wird.

O. Liebreich (7) machte auf die Gefahren aufmerksam,

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 328. — (2) Daselbst 326. — (3) Jahresber. f. 1873, 470. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 596. — (5) Daselbst **5**, 507. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 729. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 796 aus der Berl. klin. Wochensch.

mit denen der Gebrauch von unreinem oder verfälschtem *Chloralhydrat* als Hypnoticum verbunden ist.

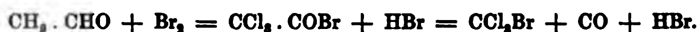
J. Personne (1) hält an Seiner (2) Ansicht, nach welcher die *physiologische Wirkung des Chlorals* auf seinem Uebergange in Chloroform beruht, fest, nachdem Er gegenüber dem hiergegen gemachten Einwande, dafs die Alkalinität des Blutes für diese Zersetzung unzureichend sei, ermittelt hatte, dafs bei einer Temperatur von 40° in Flüssigkeiten, die nur durch einen Gehalt an doppelt-kohlens. Kali oder Natron, bors. oder phosphors. Natron alkalisch sind, sowie auch in Blut und in Eiweifs Chloral in Chloroform übergeht. Die gleichwohl vorhandene Verschiedenheit in der Wirkung des Chlorals, welche die des Chloroforms namentlich in der Zeitdauer übertrifft, kann nicht durch eine additionelle Wirkung der durch die Oxydation der Ameisensäure entstehenden Kohlensäure erklärt werden; denn selbst Gaben von 10 g ameisens. Natron rufen bei Hunden keine Anästhesirungserscheinungen hervor; sie beruht vielmehr wahrscheinlich darauf, dafs das Chloral mit den Eiweifsstoffen des Blutes Verbindungen eingeht, die nur langsam wieder im Kreislauf zersetzt werden und das Chloroform zur Wirkung kommen lassen. Personne fand nämlich, dafs frisches Blut, dem man Chloralhydrat zugesetzt hat, gerinnt und sich bei gewöhnlicher Temperatur in offenen Gefäfsen selbst bei halbjährigem Stehen nicht weiter verändert. Muskelfleisch nimmt aus 10procentiger Chloralhydratlösung eine beträchtliche Menge Chloralhydrat auf und unterliegt dann nicht mehr der Fäulnifs. Mit *Albumin* geht Chloralhydrat eine Verbindung ein, welche sich in den Lösungen beider Componenten löst. Einmal erhielt Personne ein Product, welches zuerst acht Tage bei 40 bis 45° getrocknet, dann gepulvert und bei 100° getrocknet einen Chlorgehalt ergab, der unter Annahme der Lieberkühn'schen Albuminformel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ der Verbindung : Albumin + 2 Chloralhydrat — 1 Wasser entsprach.

(1) Compt. rend. 78, 129. — (2) Jahresber. f. 1870, 614.

Tanret (1) fand, dafs *Chloralhydrat* durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 40° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Die Lösungen können sehr verdünnt und statt durch freies Alkali auch durch Borax alkalisch sein. Da im Blute ähnliche Bedingungen vorhanden sind, so ist Er geneigt, die Wirkung des Chloralhydrats im Thierkörper der gleichen Zersetzung und speciell dem dabei entstehenden Kohlenoxyd zuzuschreiben.

V. Meyer und L. Dulk (2) haben Ihre (3) Versuche über *Chloralhydrat* im Zusammenhange mitgetheilt.

A. Oglialoro (4) hat *Chloral* und *Brom* zu gleichen Mol. in geschlossenen und zeitweise geöffneten Röhren so lange auf 140 bis 150° erhitzt, bis das Brom gröfstentheils verschwunden war und sich nur noch wenig Gas entwickelte. Er erhielt *Trichloracetylbromid*, *Bromtrichlormethan*, Bromwasserstoff und Kohlenoxyd :



$$CH_3 . CHO + Br_2 = CCl_3 . COBr + HBr = CCl_3Br + CO + HBr.$$

Die Producte sind durch Destillation nur schwierig zu trennen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aber CCl_3Br ab, während $CCl_3 . COBr$ in Trichloressigsäure übergeht. — Oglialoro (5) hat ferner gleiche Mol. *Chloral* und *Allylalkohol* zu einer bei 116° siedenden, dickflüssigen, farblosen Verbindung $CCl_3 . CH(OH) . OC_3H_5$ vereinigt. Sie färbt sich allmählich an der Luft, erstarrt in einer Kältemischung zu bei 20·5° schmelzenden Nadeln, löst sich langsam in Wasser unter Zersetzung und verbindet sich mit Brom zu einer syrupösen gelben Flüssigkeit, wahrscheinlich $CCl_3 . CH(OH) . O . CH_2 . CHBr . CH_2Br$, welche in der Kälte glasartig erstarrt und nicht destillirbar ist. Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf das Allylderivat ein und nach Zerstörung des Phosphoroxychlorids durch Wasser kann eine bei

(1) Compt. rend. **79**, 662. — (2) Ann. Chem. Pharm. **171**, 65. — (3) Jahresber. f. 1870, 612; f. 1871, 508; f. 1873, 469. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1461 (Corresp.). — (5) Daselbst 1462 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 457 u. 468.

195° unter Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit erhalten werden, deren Chlorgehalt der Formel $CCl_3 . CHCl . O . C_3H_5$ entspricht und welche noch die Fähigkeit besitzt, sich mit Brom zu verbinden.

Leitet man, nach G. Wyss (1), einen Strom von *Schwefelwasserstoff* mehrere Stunden lang durch eine concentrirte wässerige Lösung von *Chloralhydrat*, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem weifsen Krystallbrei. Nach der Analyse und Beschreibung der Eigenschaften ist der so erhaltene Körper identisch mit der von Hagemann (2) und von Paternò und Oglialoro (3) dargestellten Verbindung $[CCl_3\text{-}CH(OH)]_2S$. Ein Zusatz von Salzsäure zu seiner Lösung in Wasser vermindert deren leichte Zersetzlichkeit, ein Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bewirkt eine dunkelbraunrothe Färbung und nach einiger Zeit Ausscheidung eines amorphen Niederschlages, wie es schon Walz (4) bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Chloralhydrat beobachtet hat. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid am Rückflufskühler entsteht das *Diacetylderivat* $[CCl_3\text{-}CH(OC_2H_3O)]_2S$, welches nach der Abscheidung aus dem Reactionsproduct durch Wasser und Auswaschen eine fettig anzufühlende Masse darstellt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen prismatischen Krystallen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 78°, lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, kaum merklich in Wasser und werden von Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Behandelt man eine *verdünnte* wässerige Chloralhydratlösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine ölartige Flüssigkeit von widerlichem Geruch, die ein Gemenge zu sein scheint.

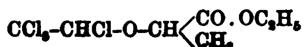
L. Henry (5) hat gefunden, dafs das *Chloral* sich nicht nur mit Wasser und mit Alkoholen, sondern überhaupt mit Substanzen verbindet, die ein alkoholisches Hydroxyl enthalten. Die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 211; Monit. scientif. [3] 4, 321. — (2) Jahresber. f. 1872, 443. — (3) Jahresber. f. 1873, 464. — (4) Jahresber. f. 1872, 441. — (5) Bull. de l'Acad. royale de Belg. [2] 37, Nr. 5; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 762.

so entstehenden Verbindungen haben die allgemeine Formel $CCl_3\text{-}CH<{OX \atop OH}$, wo X einen einwerthigen Rest bezeichnet. Er bestätigte diese Regel an Glycol, Glycerin, Glycolchlorhydrin, Chlor- und Bromhydrin, Milchsäureäther und Weinsäureäther. Die Vereinigung erfolgt unter Wärmeentwicklung, die um so höher ist, je positiver und von je kleinerem Molekulargewicht das Radical X ist. Die Producte sind im Allgemeinen in Wasser unlöslich, regeneriren mit Schwefelsäure Chloral und verhalten sich gegen Alkalien wie Chloral selbst. Beim Erhitzen tritt Dissociation ein. Speciell beschrieben sind die nachstehenden Verbindungen: 1. *Glycol* vereinigt sich mit 2 Mol. *Chloral* unter Steigerung der Temperatur um 70° zu einer zähen Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und sich nur langsam darin löst. Sie reagirt lebhaft auf Phosphorchlorid unter Bildung von *Tetrachlordiäthylglycol* $\begin{matrix} CH_2\text{-}O(CHCl\text{-}CCl_3) \\ | \\ CH_2\text{-}O(CHCl\text{-}CCl_3) \end{matrix}$. Dieses ist eine dicke farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, scharfem Geschmack und dem spec. Gewicht 1·73 bei 17°. Es ist in Wasser unlöslich und nicht unzersetzt destillirbar. 2. Mit *Glycolmonochlorhydrin* (1) verbindet sich *Chloral* zu einer zähen Flüssigkeit von chloralähnlichem Geruch, die in Wasser untersinkt und sich nur allmählich darin löst. Sie destillirt unter Spaltung zwischen etwa 90 und 130°; das Destillat erhitzt sich von selbst und geht in die ursprüngliche Substanz zurück. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht das *Acetylderivat* $CCl_3\text{-}CH<{OCH_2\text{-}CH_2Cl \atop C_2H_3O_2}$, durch Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht *Pentachloräther* $CCl_3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$. Nach dem Waschen mit Sodalösung, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren stellt der letztere eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit dar, von scharfem campher-

(1) Henry stellt dasselbe dar, indem Er Glycol unter starker Abkühlung mit Salzsäure sättigt und das Product in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt.

artigem Geruch und süfslichbitterem Geschmack. Er siedet in reinem Zustande unzersetzt (1) bei 235° (nicht corr.) unter 763 mm Druck und hat bei 8° das spec. Gew. 1·577. Wasser, daher auch feuchte Luft, zersetzt ihn in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen in Chloral, Glycolchlorhydrin und Salzsäure. Analog ist die Zersetzung durch Alkalien, welche noch ihrerseits auf die Producte weiter einwirken. Durch Schwefelsäure entsteht Chloral und *Glycolchlorschwefelsäure*. — 3. *Chloral* und *Milchsäureäther* verbinden sich nur unter geringer Erwärmung (10 bis 15°) und wie es scheint nur allmählich, da die Mischung erst nach einigen Stunden in Wasser unlöslich wird. Die entstandene zähe Flüssigkeit reagirt auf Phosphorchlorid unter Bildung von *Tetrachloräthylmilchsäureäther*



$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}O\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$$

einer dicken, farblosen, nicht destillirbaren Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und süfslichem Geschmack. Spec. Gewicht bei 11° = 1·42. Wasser, Alkalien und Schwefelsäure zersetzen sie analog der vorigen Verbindung. — *Monäthyläthylidenglycol* $CH_3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$ bildet mit Chloral keine Verbindung, sondern zersetzt sich in seine Componenten Aldehyd und Aethylalkohol, von denen letzterer mit dem Chloral zu Chloralalkoholat zusammentritt. — Henry knüpft hieran Betrachtungen über die Zahl der theoretisch möglichen (77) und der bekannten Chlorderivate des Aethyläthers. Analog der Bildung des obenerwähnten Pentachloräthers würde man weitere gechlorte Aether vermittelst des Mono- und Dichloraldehyds einerseits, des Aethylalkohols und des Glycolchlorhydrins andererseits darstellen können.

O. Wallach (2) hat Seine Versuche über die Einwirkung von *salpetriger Säure* (3), von *Aminen* (4) und *Amiden* (5) auf

(1) Dampfdichte gef. 8·30 (ber. 8·51). — (2) Ann. Chem. **173**, 274; Monit. scientif. [3] **4**, 1024. — (3) Jahresber. f. 1872, 495. — (4) Daselbst, 633 und 646. — (5) Daselbst, 692 und 710.

Chloral in einer ausführlicheren Mittheilung beschrieben. Neu ist in derselben die Beschreibung des aus *Xylidin und Chloral* sich bildenden Körpers $CCl_3 . CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NH . C_6H_3(CH_3)_2}{NH . C_6H_3(CH_3)_2}$. Derselbe bildet feine Nadeln, die sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol lösen und bei 95 bis 99° schmelzen. Dieser im Vergleich mit den entsprechenden Anilin- und Toluidinderivaten niedrige Schmelzpunkt spricht dafür, dafs das angewendete Xylidin, welches aus den Nachläufen des Anilins mittelst Abscheidung als salpeters. Salz dargestellt war und bei 212 bis 216° siedete, ein Gemenge isomerer Verbindungen war. — Salzs. Anilin löst sich in schmelzendem Choralhydrat zu einer grünen Masse, aus welcher sich auf Wasserzusatz ein schwerlösliches grünes Pulver abscheidet. Löst man dasselbe in Alkohol und setzt Ammoniak hinzu, so fällt die Substanz nur schwach grau gefärbt wieder aus, wird aber bei längerem Stehen an der Luft wieder grünlich. Diese Substanz ist keine Base, wonach eine frühere Angabe (1) zu berichtigen. Die Analyse führte nicht zu constanten Resultaten.

E. v. Meyer (2) hat die Bildung geringer Mengen von *Acroleïn* bei der im geschlossenen Eudiometer ausgeführten Verbrennung von Aethylen mit einer eben zur Entzündlichkeit durch den elektrischen Funken hinreichenden Sauerstoffmenge beobachtet. Diese Sauerstoffmenge beträgt auf 100 Vol. Aethylen etwas mehr als 60 Vol. Sauerstoff oder etwa $^1/_5$ des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantums und es verbrennt unter diesen Umständen nur ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd, während ein anderer Theil (3), sowie der Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden wird. Das im Entstehungszustande befindliche Kohlenoxyd verbindet sich wahrscheinlich in geringer Menge

(1) In der Jahresber. f. 1871, 704 citirten Mittheilung. — (2) J. pr. Chem. [2] **10**, 113. — (3) Diese Kohleausscheidung aus dem farblosen Gase macht das in Rede stehende Experiment zu einem instructiven Vorlesungsversuch.

mit einem gleichen Volum noch unveränderten Aethylens zu Acroleïn :



$$C_2H_4 + CO = C_3H_4O.$$

Veranlafst durch eine vorläufige Notiz von E. Linnemann (1), wonach bei der Oxydation von *Acroleïndibromid* eine von den beiden Dibrompropionsäuren Tollens' (2) verschiedene Substanz entsteht, theilte L. Henry (3) mit, dafs nach Seinen Versuchen das Dibromid sich in Berührung mit Salpetersäure von mittlerer Stärke *polymerisirt*, ohne sich zu oxydiren. Das polymere Dibromid $(C_3H_4OBr_2)_n$ ist ein fester Körper, der aus heifsem Wasser in schönen glänzenden Blättern, durch Verdunstung in gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem und namentlich in Alkohol; Schmelzpunkt 59°. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung entsteht ein in Wasser untersinkender und darin unlöslicher Körper, welcher oberhalb 200° unter partieller Zersetzung siedet. Er ist wahrscheinlich $C_3H_4Br_2\langle{}^{C_2H_5O}_{Cl}$.

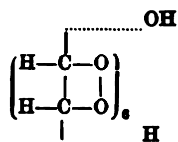
Nach L. Diehl (4) löst sich *Crotonchloralhydrat* bei $12^4/_9{}^0$ in 22·5 bis 25 Thln. Wasser.

N. Ljubavin (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Ammoniakverbindungen des Valerals* in russischer Sprache ausführlich veröffentlicht.

H. Schiff (7) hat die Darstellung des von Ihm (8) erhaltenen *Condensationsproductes des Glyoxals*, welches Er *Hexaglyoxalhydrat* nennt, genauer beschrieben. Man löst Glyoxal oder auch das ziemlich weit eingedunstete Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol (9) in 5 bis 6 Volumen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 869. — (2) Jahresber. f. 1873, 546 ff., vgl. auch diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1112. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 341 aus einer Mittheilung des Verfassers an den *American Practitioner*. — (5) Ammoniakverbindungen des Valerals, Petersburg, 1874. — (6) Jahresber. f. 1873, 475 u. 691. — (7) Ann. Chem. Pharm. 172, 1. — (8) Jahresber. f. 1873, 464. — (9) Man beschickt Liter-

conc. Essigsäure, leitet etwa 1/4 Stunde lang Salzsäuregas durch die Lösung und überläfst sie dann in verschlossenem Gefäfs und an einem mäfsig warmen Ort sich selbst. Bereits am folgenden Tage beginnt die Ausscheidung einer weifsen Masse, welche, allmählich zunehmend, zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Sie wird auf dem Aspiratorfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. — Nach seinem Verhalten kann man dem Hexaglyoxalhydrat die Formel :

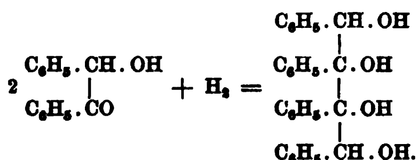


ertheilen.

Das aus Monobromtoluylen durch Erhitzen mit Wasser dargestellte *Desoxybenzoïn* wurde schon von Limpricht und Schwanert (1) durch Jodwasserstoffsäure in Toluylen und Dibenzyl übergeführt. H. Goldenberg (2) hat nun diese Bildung von Dibenzyl auch für das durch Reduction des Benzoïns entstehende Desoxybenzoïn, für das hierbei als Nebenproduct entstehende *Toluylenhydrat* und für das *Benzoïn* selbst bestätigt. Bei der Behandlung des Benzoïns mit Zink und alkoholischer Salzsäure erhielt Er neben Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat noch eine dritte Substanz, welche sich schon während der Auflösung des Zinks als weifses Krystallpulver ausschied und nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol der Formel $C_{28}H_{26}O_4$ d. h. der eines *Benzoïnpinakons* entsprach. Dasselbe entsteht auch neben dem bei 130° schmelzenden *Hydrobenzoïn* (3) bei Einwirkung von

cylinder mit je 550 cbcm Weingeist, unter welchen man ohne Einschaltung von Wasser je 450 cbcm gewöhnliche concentrirte Salpetersäure schichtet, und stellt dieselben, durch aufgesetzte Sicherheitsröhren verschlossen, in Wasser von 17 bis 20°. Nach vier bis fünf Wochen wird die Verarbeitung vorgenommen. — (1) Jahresber. f. 1870, 581. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 286 (von J. Wislicenus mitgetheilt); Ann. Chem. 174, 332. — (3) Vgl. den folgenden Artikel.

Natriumamalgam auf eine alkoholische Benzoïnlösung, welche durch Salzsäure stets schwach sauer gehalten wird, und wird am reichlichsten erhalten, wenn man eine alkoholische Benzoïnlösung auf granulirtes Zink gieſst und sehr allmählich mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol in kleinen Antheilen hinzufügt. Zweckmäſsig ist es, die Lösung durch steten Zusatz von Benzoïn dauernd auf dem Sättigungspunkte zu erhalten. Das *Benzoïnpinakon* krystallisirt in feinen spröden glasglänzenden Prismen und Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist und Aether lösen. Sie schmelzen bei 208° und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Constitutionsformel (1) und Entstehung finden ihren Ausdruck in der Gleichung :



C. Forst und Th. Zincke (2) theilten aus einer angefangenen gröſseren Untersuchung über *Körper der Hydrobenzoïnreihe* die bezüglich der Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ erhaltenen Resultate mit. Limpricht und Schwanert (3) hatten bekanntlich angegeben, aus Stilbenbromid durch Behandeln mit Silberacetat und Eisessig und Verseifen der entstandenen Aether die isomeren und von Ammann und Fittig's (4) Hydro- und Isohydrobenzoïn verschiedenen Körper Toluylen- und Isotoluylenalkohol erhalten zu haben, während der aus Benzoïn mit alkoholischem Kali dargestellte Stilbenalkohol mit dem Hydrobenzoïn identisch zu sein scheine. Forst und Zincke kamen durch ihre weiter unten mitgetheilte Untersuchung zu dem Resultat, daſs die vier von Limpricht und Schwanert angenommenen

(1) Bezüglich der Formel des Benzoïns folgen wir der ausführlicheren Mittheilung in den Ann. Chem. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1708; Forst, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1874. — (3) Jahresber. f. 1871, 462. — (4) Jahresber. f. 1873, 477.

Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ nicht existiren, sondern auf zwei, das Hydro- und Isohydrobenzoïn, zu reduciren seien. Der Toluylen- und Isotoluylenalkohol sind Gemenge dieser beiden, der Stilbenalkohol identisch mit Zinin's (1) Hydrobenzoïn. Sie bestätigten zunächst die Angaben von Ammann und Fittig über die Eigenschaften und Bildung des Hydro- und Isohydrobenzoïns bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl und Wasser (2) oder verdünnten Alkohol, sowie die von A. Claus (3), Welcher dasselbe Agens auf eine Lösung von Bittermandelöl in wasserhaltigem Aether einwirken liefs. Sie fanden ferner, dafs auch bei dem Verfahren von Zinin Isohydrobenzoïn in ziemlicher Menge entsteht. Aus Benzoïn erhielten Sie durch Einwirkung von Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen stets nur — und zwar in relativ gröfster Menge — das gewöhnliche Zinin'sche Hydrobenzoïn, daneben einen neuen Körper (4). Aufserdem stellten sie verschiedene Versuche mit anderen Säuren an, erhielten jedoch entweder schlechtere Ausbeute oder harzige Producte. Zur Darstellung ist die Methode von Claus vorzuziehen, demnächst die von Fittig. Zur Trennung von Hydro- und Isohydrobenzoïn diente systematisches Umkrystallisiren aus Essigsäure (Acetum concentratum). Isohydrobenzoïn krystallisirt daraus und aus Alkohol in dünnen, oft Aggregate bildenden wasserfreien Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120°, aus Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 95 bis 96°, die bei längerem Liegen unter Wasser zerfallen und dann höher schmelzen. Hydrobenzoïn schmilzt stets bei 132 bis 134°. Isohydrobenzoïn giebt beim schwachen Erwärmen mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew., wie schon Fittig fand, harzige Producte, welche jedoch beim langsamen Krystallisiren aus Alkohol glasglänzende, bei 98° schmelzende Krystalle liefern; beim Kochen mit Salpetersäure wurden dünne gelbliche Nadeln

(1) Jahresber. f. 1862, 265. — (2) Bei Anwendung von nur 2 (statt 4) Thl. Wasser auf 1 Thl. Bittermandelöl entsteht hauptsächlich Benzylalkohol und Benzoësäure. — (3) Jahresber. f. 1866, 353. — (4) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

vom Schmelzp. 78 bis 81° erhalten. Phosphorbromid führt, ähnlich wie Phosphorchlorid (Fittig), beide Hydrobenzoïne in dasselbe, anscheinend mit Stilbenbromid identische Bromid über. Beide geben mit chroms. Kali und Schwefelsäure fast quantitativ Benzaldehyd resp. Benzoësäure, was für die Structur C_6-C-C-C_6 des Kohlenstoffkerns spricht (1). Versuche, die beiden Isomeren durch Erhitzen für sich auf 200° bis 240° oder mit Wasser auf 180 bis 190°, oder durch Behandlung des Hydrobenzoïns mit Reductionsmitteln in einander überzuführen, waren erfolglos. Bei der Wiederholung der Versuche von Limpricht und Schwanert legten Forst und Zincke auf die von Letzteren verabsäumte Trennung der Essigäther besonderes Gewicht. Das angewendete Stilbenbromid war sorgfältig gereinigt. Beim Erhitzen desselben mit essigs. Kali und Alkohol auf 170 bis 180° entstand in gröfserer Menge Monobromstilben $C_{14}H_{11}Br$, in kleinerer Stilben, kein Essigäther. Bei Ersetzung des Alkohols durch Eisessig wurde erhalten : etwas Monobromstilben, in ziemlicher Menge Stilben und als Hauptproduct *zwei Essigäther*, ein *basischer* $C_{14}H_{12}(OH)OC_2H_3O$ und ein *neutraler* $C_{14}H_{12}(OC_2H_3O)_2$, die sich beide von Ammann's *Isohydrobenzoïn* herleiten. Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit essigs. Silber wurde keine nennenswerthe Menge Stilben regenerirt, dagegen *drei Essigäther*, zwei neutrale und ein basischer, erhalten : der eine neutrale und der basische waren mit den beiden obigen identisch und gaben beim Verseifen Isohydrobenzoïn, der zweite neutrale lieferte hierbei *Hydrobenzoïn*. Ebenso entstanden die *neutralen Benzoësäureäther* beider Hydrobenzoïne beim Erhitzen von Stilbenbromid mit benzoës. Silber und Xylol. Aufserdem entstehen bei all diesen Reactionen noch harzige oder ölige bromhaltige Producte, welche beim Verseifen mit Leichtigkeit reines

(1) Dasselbe gilt für das *Tolan*, welches bei der *Oxydation* neben fraglichen Spuren von Benzophenon nur Benzoësäure und etwas Essigsäure lieferte. Ebenso wurde bei der Oxydation der harzigen oder öligen, bei den Methoden von Zinin und Claus entstehenden Nebenproducte nur Benzoësäure (neben Benzophenon ?) erhalten.

Isohydrobenzoïn liefern, aber nicht genauer untersucht wurden. Das aus dem regenerirten Stilben dargestellte Bromid verhielt sich genau wie das ursprüngliche; es gab mit essigs. Kali Stilben und Isohydrobenzoïn, mit essigs. Silber die beiden Hydrobenzoïne. Dieſs spricht für die Einheitlichkeit des Stilbenbromids. — Da beide Hydrobenzoïne von anscheinend einheitlichen Körpern — Bittermandelöl und Stilbenbromid — sich herleiten und beim Behandeln mit Phosphorpentabromid auch anscheinend dasselbe, mit Stilbenbromid identische Bromid liefern, so ist ihre Isomerie vorläufig nicht verständlich. — Die nachstehende Tabelle enthält die nähere Beschreibung der erwähnten Verbindungen; sämmtliche Aether wurden durch Verseifen darauf geprüft, ob der in ihnen angenommene Alkohol thatsächlich darin enthalten sei.

Hydrobenzoïn.	*Isohydrobenzoïn.*
Dibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und Aether schwer löslich. Schmelzp. 233°.	*Dibromid* $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und Aether schwer löslich. Schmelzp. 232°.
Diacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit Silberacetat, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoïn durch Einwirkung von Acetylchlorid und von Essigsäure erhalten. Schöne prismatische Krystalle, in heiſsem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich. Schmelzp. 134°.	*Diacetat* $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit essigs. Silber und mit essigs. Kali dargestellt, aus Monacetat durch Essigsäureanhydrid und durch Acetylchlorid, aus Bittermandelöl-Isohydrobenzoïn mit Essigsäureanhydrid erhalten. Krystallisirt in Blättern oder gut ausgebildeten Prismen, die beide rhombisch zu sein scheinen. Die Blätter schmelzen constant bei 117 bis 118°, die Prismen das erste Mal bei 117 bis 118°, beim zweiten oder dritten Mal dagegen bei 105 bis 106°. Durch Umkrystallisiren aus den Blättern gewonnene Prismen zeigen dasselbe Verhalten.
Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Bittermandelöl-Hydrobenzoïn mit Essigsäure erhalten. Lange, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 84°.	*Monacetat* $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Stilbenbromid mit essigs. Kali oder essigs. Silber erhalten. Kurze, dicke Nadeln, in Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 87 bis 88°.
Dibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoës. Silber, aus Hydrobenzoïn mit Benzoylchlorid er-	*Dibenzoat* $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoës. Silber erhalten, nicht durch Benzoylchlorid

Hydrobenzoïn.	*Isohydrobenzoïn.*
halten. Kleine, in heifsem Alkohol sehr schwer lösliche, in heifser Essigsäure leichter lösliche Nadeln. Schmelzp. 246 bis 247°.	darstellbar. Spröde weifse Nadeln, in heifsem Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 153 bis 154°.

Fr. Tiemann und W. Haarmann (1) sind von dem *Coniferin*, dem Glycosid der Coniferen, zum *Vanillin* gelangt und haben dessen Constitution ermittelt. Verdünnte Säuren bewirken, wie schon W. Kubel (2) fand und Sie bestätigten, zwar ein Zerfallen des Coniferins in Traubenzucker und einen zweiten Körper; allein die harzartige Beschaffenheit des letzteren verhindert seine nähere Untersuchung. Vermittelst des Emulsins dagegen wird neben Traubenzucker ein krystallisirbares Spaltungsproduct erhalten. Zweckmäfsig übergiefst man 50 g reines Coniferin (3) mit 500 g Wasser, fügt 0·2 bis 0·3 g trockenen, nach Bull (4) und Ortloff (5) dargestellten Emulsins hinzu und überläfst das Ganze bei 25 bis 36° sich selbst. Im Laufe von 6 bis 8 Tagen ist die Gährung vollendet, das Coniferin verschwunden und an dessen Stelle ein flockig-krystallinischer Körper ausgeschieden, während die Flüssigkeit Traubenzucker enthält. Durch wiederholtes Schütteln der Mischung mit Aether und Abdestilliren des letzteren erhält man das krystallinische Spaltungsproduct in Form eines bald erstarrenden Oeles, oder bei weniger weit fortgesetzter Verdampfung des Aethers direct in Form von weifsen prismatischen Krystallen. Dieselben schmelzen bei 73 bis 74°, sind leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heifsem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie besitzen die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ und entstehen aus dem Coniferin, da sie neben Zucker das einzige Spaltungsproduct desselben darstellen, nach der Gleichung :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 608; Ann. chim. phys. [5] **3**, 327; Berl. Acad. Ber. 1874, 333; Compt. rend. **78**, 1365; Chem. News **30**, 3; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 996; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 398. — (2) Jahresber. f. 1866, 674. — (3) Ueber Darstellung, Formel und Eigenschaften des Coniferins siehe diesen Bericht : Glycoside. — (4) Jahresber. f. 1849, 493. — (5) Arch. Pharm. [2] **45**, 24 u. 129.



$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

In Alkalien löst sich das krystallisirte Spaltungsproduct auf, wird aber durch Säuren selbst beim vorsichtigsten Neutralisiren in amorphem Zustande ausgefällt, in welchem es in Alkohol und Aether schwerer löslich ist und nach dem Trocknen bei 100^0 ein weifses, leicht gelb oder gelbroth werdendes Pulver darstellt, das nach Art der Harze bei 150 bis 160^0 erweicht. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften fällt auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung des krystallisirten Spaltungsproductes in Wasser oder verdünntem Weingeist aus und identisch damit ist auch das bei Einwirkung von Säuren auf Coniferin entstehende Harz, dessen Bildung sich nun leicht erklärt. Die amorphe Substanz hat dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte und ist daher wahrscheinlich ein Polymeres der letzteren. Beide werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt und dann mit rother Farbe gelöst. Nach seinen im Folgenden zu besprechenden Derivaten ist das krystallisirte Spaltungsproduct als der Methyläthyläther des Protocatechualdehyds anzusehen. Die Anfangs geruchlose Substanz nimmt allmählich einen Vanillegeruch an, der noch stärker beim Erwärmen der krystallisirten oder amorphen Modification, oder auch des Coniferins mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch besser mit einem Chromsäureoxydationsgemisch auftritt und von der Bildung von *Vanillin* herrührt. Unterwirft man eine solche Mischung der Destillation, so läfst sich dem Destillat — dessen erste Antheile Aldehyd enthalten — das Vanillin durch Schütteln mit Aether entziehen und in schönen, weifsen, meist sternförmig gruppirten Nadeln von dem charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille gewinnen. Reichlicher erhält man dasselbe, indem man eine wässerige Coniferinlösung langsam in ein erwärmtes Gemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure einfliefsen läfst, dann mehrere Stunden am Rückflufskühler erhitzt und das wieder erkaltete und filtrirte Gemisch direct mit Aether ausschüttelt. Das so dargestellte Vanillin $C_8H_8O_3$ stimmt im Schmelzpunkt, den Löslichkeitsverhältnissen, den Eigenschaften der Salze, welche

sämmtlich der Formel $C_8H_8\acute{R}O_3$ entsprechen, sowie in den Eigenschaften des Monobrom- und Monojodsubstitutionsproductes (ersteres stellten Tiemann und Haarmann vermittelst Bromdampf dar) vollkommen mit der von Carles (1) genauer beschriebenen Vanillasäure überein. Von neuen Salzen finden sich folgende beschrieben: Das *Natriumsalz* scheidet sich auf Zusatz concentrirter Natronlauge zu einer Lösung von Vanillin in verdünnterer in Krystallen aus, die durch Abpressen und nach dem Ueberführen des noch anhängenden Natrons in Carbonat durch Ausziehen mit Weingeist gereinigt werden. Es bildet gelbe Nadeln. Das *Baryumsalz* wird beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Vanillin mit Chlorbaryum und Ammoniak als weifses Pulver erhalten. Das *Silbersalz* ist ein weifser, sich rasch schwärzender Niederschlag. — Durch Schmelzen mit Kalihydrat bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird Vanillin in *Protocatechusäure* übergeführt, welche ihrerseits bei der trockenen Destillation *Brenzcatechin* liefert. Erhitzt man Vanillin mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht, wie schon Carles fand, Methyljodid, und erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure auf 180 bis 200°, so gelingt es, neben Methylchlorid auch das zweite Zersetzungsproduct, *Protocatechusäurealdehyd*, nachzuweisen. Endlich liefert Vanillin mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid ein Acetyl- resp. Benzoylderivat. Diese Reactionen beweisen, dafs dem Vanillin die Formel eines *primären Methyläthers des Protocatechualdehyds* $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\COH\end{cases}$ zukommt. Das erste Spaltungsproduct des Coniferins ist der Aethyläther dieser Verbindung $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OCH_3\\COH\end{cases}$; denn es ist keine Säure, giebt keine Acetyl- oder Benzoylverbindung, liefert aber beim Schmelzen mit Kalihydrat (wie auch Coniferin) Protocatechusäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Gemisch von Methyl-

(1) Jahresber. f. 1872, 808.

und Aethyljodid (daneben Protocatechusäure und Brenzcatechin, wenn nur auf 100⁰ erhitzt wurde).

Ketone.

G. A. Barbaglia (1) isolirte aus dem Product der Einwirkung von *Chlor* auf *Aceton* (2) zwei Fractionen, von denen die eine, bei 117 bis 121⁰ siedend, den Chlorgehalt des *Monochloracetons* besafs, die andere, bei 140 bis 170⁰ aufgefangen, nach einigen Stunden grofse, bei 44⁰ schmelzende prismatische Krystalle abschied, deren Analyse auf *Dichloraceton* führte. Die Krystalle sublimiren leicht und verflüchtigen sich an der Luft; sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Nach ihrem Schmelzpunkt wären sie mit dem Dichloraceton von Markownikoff (3) identisch, doch hält sie Barbaglia nicht für CH_2Cl-CO-CH_2Cl, sondern nach vorläufigen Dampfdichtebestimmungen für ein polymeres Dichloraceton.

Wie Grimaux (4) gefunden hat, ist das von Cahours (5) aus citronsauren Alkalien und Brom erhaltene *Bromoxaform*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 467. — (2) Mit Rücksicht auf die zahlreichen einander zum Theil widersprechenden Angaben über die Producte dieser Reaction (Jahresber. f. 1865, 313; f. 1871, 529 u. 530; f. 1872, 454 u. 455; f. 1873, 479) mögen folgende Details hier Platz finden. In 500 g durch eine Kältemischung abgekühlten Acetons (Siedep. 57 bis 61⁰) wurde im zerstreuten Lichte Chlor eingeleitet, bis das Gewicht um etwa ²/₃ zugenommen hatte. Das Rohproduct wurde mit Wasser und Marmor behandelt, dann mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bildete zwei Schichten. Die untere wurde über Chlorcalcium entwässert und fractionirt. Der bei 56 bis 100⁰ übergehende Theil (gröfstentheils unverändertes Aceton) wurde wieder mit Chlor behandelt. Das Gesammtproduct wurde dann durch sechsmaliges Destilliren in folgende Fractionen geschieden :

bis 100⁰ = 90 g	117 bis 121⁰ = 280 g	130 bis 140⁰ = 20 g
100 bis 117⁰ = 40 g	121 bis 130⁰ = 60 g	140 bis 170⁰ = 90 g. —

(3) Jahresber. f. 1873, 324. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 736 (Corresp.); vgl. auch A. Steiner, dieser Bericht : Säuren der Fettreihe. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502; Jahresber. f. 1862, 318.

und der von Cloëz (1) aus essigs. Methyläther und Brom dargestellte krystallisirte Körper mit dem *fünffach-gebromten Aceton* $CHBr_2$-CO-CBr_3 identisch. *Reines* Methylacetat wird in der Kälte von Brom gar nicht angegriffen, wohl aber unreines, acetonhaltiges, aus welchem auch der Cloëz'sche Körper erhalten wurde.

W. Heintz (2), N. Sokoloff und P. Latschinoff (3) und W. Oechsner und A. Pabst (4) haben die Einwirkung des *Ammoniaks auf Aceton* untersucht. Alle widersprechen der Angabe von Vincent (5), dafs hierbei Methylamin neben Aldehyd entstehe. Während aber Oechsner und Pabst an deren Stelle eine Base erhielten, welche Sie für identisch mit Städeler's (6) Acetonin halten, gelangten Heintz sowie Sokoloff und Latschinoff je nach den Bedingungen der Reaction oder auch gleichzeitig zu drei verschiedenen Basen, von denen keine die Zusammensetzung des Acetonins besitzt. Eben so wenig konnten die drei Letzteren durch Einwirkung von Ammoniakgas auf reines oder mit Aether verdünntes Aceton das Acetonammoniak von Städeler erhalten. Reines Aceton absorbirt nach Sokoloff und Latschinoff bei gewöhnlicher Temperatur 8·5 Proc. trockenes Ammoniak. Versetzt man die so erhaltene Flüssigkeit nach drei bis vier Wochen mit einer zur Bildung des sauren Salzes hinreichenden Menge zerriebener Oxalsäure und so viel Wasser, als Aceton angewandt war, so bildet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag, der mittelst kochenden Alkohols (95°) sich sehr leicht in unlösliches oxals. Ammoniak und ein lösliches Salz der Base $C_6H_{13}NO$ (Diacetonhydramin; Diacetonamin nach Heintz (7)) trennen läfst. Aus 100 g Aceton erhält man 40 bis 50 g desselben. Dampft man

(1) Jahresber. f. 1861, 869. — (2) Ann. Chem. **174**, 183; Berl. Acad. Ber. 1874, 235; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1518. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1384. — (4) Bull. soc. chim. [2] **21**, 293; Compt. rend. **78**, 905; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 485 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1873, 686. — (6) Jahresber. f. 1853, 399. — (7) Wir folgen im Nachstehenden den Bezeichnungen von Heintz, Dessen Untersuchung früher erschien.

die Mutterlauge ab und kocht den Rückstand mit dem Alkohol aus, welcher schon bei der Trennung des ersten Niederschlags gedient hatte, so erhält man zunächst noch etwa 10 Proc. desselben Salzes, dann ein Gemisch von Salzen, aus welchem sich durch Ueberführung in die Platindoppelsalze das Salz der Base $C_9H_{17}NO$ (Triacetonhydramin; Triacetonamin nach Heintz) abscheiden läfst. Die Mutterlauge stellt nach Entfernung des Alkohols eine dunkelbraune theerartige Masse dar, welche beim Destilliren mit Kalilauge die Base $C_9H_{15}N$ giebt (Triacetonamin; Dehydrotriacetonamin nach Heintz (1)). Ganz dieselben Producte entstehen vermittelst wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Ammoniaks; der Verlauf der Reaction in der Wärme wurde nicht näher verfolgt. Nach Heintz entsteht durch längere Einwirkung von (öfters erneuertem) trockenem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, und gleichfalls beim Destilliren eines Gemisches von wässerigem Ammoniak und Aceton nur Diacetonamin; bei mehrstündigem Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Aceton in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade wesentlich Triacetonamin, daneben Diacetonamin und Dehydrotriacetonamin. Zur Darstellung von *Triacetonamin* wird die wie vorstehend erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, das Aceton abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit nicht zu viel absolutem Alkohol ausgezogen. Man versetzt die Lösung mit wenig krystallisirtem Platinchlorid, bis sie intensiv gelb gefärbt ist, filtrirt den Niederschlag, der neben Platinsalmiak eine kleine Menge des Platinsalzes des Dehydrotriacetonamins enthält, ab

(1) Anfangs (in den Berl. Acad. Ber.) von Heintz Acetonin genannt und später abgeändert, weil die Existenz eines *Acetonins* $C_9H_{18}N_2$ von Mulder (Jahresber. f. 1867, 396) bestätigt ist. Nach der Ansicht von Heintz ist jedoch das Acetonin Mulder's verschieden von dem Städeler's, denn jenes ist eine zweisäurige, dieses eine einsäurige Basis. Auch ist das von Mulder aus Aceton und Ammoniak vermeintlich erhaltene Acetonin wahrscheinlich nicht identisch mit dem aus dem sulfokohlens. Salz erhaltenen, sondern ein Gemisch von viel saurem oxals. Triacetonamin mit wenig des analogen Salzes des Dehydrotriacetonamins.

und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Platinchlorid und Aether. Der dadurch entstehende, anfangs syrupartige, später erstarrende Niederschlag wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wobei das Platinsalz des Triacetonamins zuerst rein in prachtvollen langen Nadeln, später gemengt mit dickeren ausgezeichnet entwickelten Krystallen des Diacetonaminplatinsalzes anschiefst. Durch Zersetzung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das salzsaure Salz des Triacetonamins und durch Zusatz von Alkali zu dessen Lösung die freie Base, welche beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht und beim Verdunsten des über Kali entwässerten Aethers in festem Zustande zurückbleibt. Das *Triacetonamin* $C_9H_{17}NO$ bildet grofse, farblose, quadratische Tafeln oder lange Nadeln von schwach ammoniakalischem, an Campher erinnerndem Geruch und dem Schmelzp. 39·6°. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Es kann unter 100° theilweise unzersetzt verflüchtigt werden, in höherer Temperatur zersetzt es sich. *Salzs. Triacetonamin* $C_9H_{17}NO, HCl$ bleibt beim Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade als farbloser Syrup zurück, der beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in heifsem, aus dem es in kleinen Nadeln krystallisirt. Gröfsere Krystalle erhält man durch Zusatz von Aether zur 35° warmen alkoholischen Lösung und langsames Erkaltenlassen. *Triacetonammoniumplatinchlorid* $(C_9H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4 + 3 H_2O$ (auch von Sokoloff und Latschinoff beschrieben) bildet lange, dunkelgoldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, wenig selbst in kochendem Alkohol (reichlich dagegen bei Zusatz von etwas Salzsäure), nicht in Aether (1). Aus der durch Salzsäure bewirkten Lösung in heifsem Alkohol scheiden sich gröfsere schiefe rhombische Prismen eines wasserfreien gelben Salzes aus. *Triacetonammoniumplatinchlorür*

(1) Mit dieser Beschreibung stimmt die, welche Städeler für die Platinverbindung Seines Acetonins gegeben hat, vollkommen überein.

$(C_9H_{17}NO, HCl)_2PtCl_2 + 2H_2O$ entsteht aus dem vorigen Salz durch längere Berührung mit der ätherischen Mutterlauge oder beim längeren Stehen seiner alkoholisch-salzsauren Lösung am Licht, oder auch (1) bei anhaltendem Kochen seiner wässerigen Lösung. Das Salz bildet dunkelrothe bis braunschwarze Nadeln, zuweilen auch grofse, fast schwarze, schief rhombische Prismen. Es ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als das Platinchloridsalz, unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in salzsäurehaltigem Alkohol Was aus dem Theil des Triacetonamins wird, welcher die Reduction des Platinchlorids zu Chlorür bedingt, konnte Heintz noch nicht ausmitteln. — *Diacetonamin*. Die Entstehung dieser Base neben der vorbeschriebenen und ihre Trennung von letzterer wurde schon oben besprochen. Nach Heintz stellt man sie am besten dar, indem man einen Strom von trockenem Ammoniak auf in schwachem Sieden befindliches Aceton leitet, die Dämpfe durch einen vermittelst Dampf auf 100° erhitzten Kühler gehen läfst und dann verdichtet. Aus dem Destillat fällt man durch Neutralisation mit verdünnter (1 Vol. : 1 Vol. Wasser) Schwefelsäure schwefels. Ammoniak, filtrirt, verdunstet möglichst zur Trockne und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol, der schon zum Auswaschen des schwefels. Ammoniaks gedient hatte, aus. Beim Erkalten scheidet sich das schwefels. Diacetonamin krystallinisch aus (aus 5000 g Aceton wurden 300 g desselben erhalten) und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge enthält ein sehr leicht lösliches, durch Aether fällbares Salz. Aus dem Sulfat erhält man die freie Base auf ähnliche Art wie das Triacetonamin, jedoch mufs wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit die Verdunstung des Aethers im Wasserstoffstrom bei vermindertem Druck, zuletzt unter Erwärmen auf höchstens 30° (schon bei 50° tritt merkliche Oxydation ein) geschehen. Das *Diacetonamin* $C_6H_{13}NO$ ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, ammoniakalischem Geruch und stark

(1) Nachschrift, Ann. Chem. 174, 174.

alkalischer Reaction. Es ist leichter als Wasser und mischt sich damit nicht in allen Verhältnissen. Die kalt bereitete wässerige Lösung trübt sich in der Wärme. Mit Alkohol und Aether ist es mischbar. Das Diacetonamin oxydirt sich sehr leicht unter Gelb- bis Braunfärbung, besonders bei dem Versuch es zu destilliren, selbst wenn das Erwärmen auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum und in einer Wasserstoffatmosphäre geschieht. Aber selbst bei directer Destillation, die erst oberhalb 100° eintritt, geht ein Theil unzersetzt über, wie durch Darstellung von Salzen bewiesen wurde. Die Zersetzungsproducte des Diacetonamins sind Ammoniak und wahrscheinlich *Mesityloxyd* (1). Das *schwefels. Salz* $2 C_6H_{13}NO, H_2SO_4$ krystallisirt aus Alkohol und aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, nach Heintz in farblosen mikroskopischen Nadeln, beim Verdunsten der kalten alkoholischen Lösung nach Sokoloff und Latschinoff in monoklinen Krystallen. Verändert sich bei 100° nicht. Das *salzs. Salz* $C_6H_{13}NO, HCl$ verhält sich in Hinsicht der Löslichkeit und der Art des Krystallisirens wie das entsprechende Triacetonaminsalz. Nach Sokoloff und Latschinoff bilden sich beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung ziemlich grofse, gut ausgebildete, rhombische Prismen. *Diacetonammoniumplatinchlorid* $(C_6H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist (nach S. und L. auch aus verdünntem Alkohol) mit 2 Mol. H_2O in schönen orangegelben klinorhombischen Prismen, die über Schwefelsäure ihr Krystallwasser erst im Vacuum (nach S. und L. auch bei gewöhnlichem Druck) verlieren. Hahn fand an denselben die Combination : ∞P, $0P$, $P\grave{\infty}$, $-P$ und mitunter ein noch steileres

(1) Die Vermuthung von Sokoloff und Latschinoff, dafs Heintz an Stelle des Diacetonamins, welches sich im Augenblicke des Freiwerdens sofort fast vollständig in Ammoniak und Mesityloxyd zersetze, aber sich daraus auch wieder leicht rückbilde, Mesityloxyd analysirt habe, widerlegt Heintz (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1518) durch Hinweis auf den gefundenen Stickstoffgehalt von 11·8 Proc.

hinteres Flächenpaar (x). Einige gemessene Winkel : ∞P : ∞P = 79°30′, P∞̀ : P∞̀ = 114°40′, —P : —P = 117°30′. Vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P∞. In siedendem Alkohol löst sich das Salz in ziemlicher Menge (viel leichter in salzsäurehaltigem), beim Erkalten scheidet es sich — mitunter erst beim Hinzubringen eines Krystalls — fast vollständig in kleinen gelben Krystallen aus, die 1 Mol. Wasser enthalten, das sie erst bei 100° verlieren. Auch das *wasserfreie* Salz kann aus Alkohol von 100 Proc. krystallisirt erhalten werden. Die wässerige Lösung absorbirt, wie Sokoloff und Latschinoff angeben, Ammoniak unter Erwärmen und Verschwinden des Ammoniakgeruchs; es entsteht dabei nur wenig Platinsalmiak. *Diacetonammoniumplatinchlorür* $(C_6H_{13}NO, HCl)_2PtCl_2$ wird nach Heintz erhalten, indem man eine Lösung des vorigen Salzes in salzsäurehaltigem Alkohol genügend lange im Sonnenlichte stehen läfst. Auf Zusatz von Aether scheidet sich dann nur noch Chlorürsalz ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet rothe bis rothbraune Nadeln oder Prismen, schwer löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Wasser. Sokoloff und Latschinoff beschreiben noch folgende Salze : *Saures oxalsaures Salz* $C_6H_{13}NO, C_2H_2O_4 + H_2O$. Grofse (bis 150 mm lange) monokline Krystalle, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem. Verliert sein Wasser im Vacuum, beginnt bei 100° sich langsam zu zersetzen. *Neutrales oxalsaures Salz* $(C_6H_{13}NO)_2C_2H_2O_4$; löst sich in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz, in kaltem fast nicht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, selbst in kaltem, woraus es im Vacuum in dünnen monoklinen Tafeln krystallisirt. Verändert sich bei 100° nicht. Das *pikrins. Salz* $C_6H_{13}NO, C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ scheidet sich beim Abkühlen seiner heifsen wässerigen Lösung in langen luftbeständigen goldgelben Nadeln aus. Verliert bei 100° nur sein Krystallwasser, zersetzt sich aber langsam beim Kochen der Lösung. — Bei Einwirkung von salpetrigs. Kali geben die Salze des Diacetonamins nach Sokoloff und Latschinoff

Mesityloxyd. — *Dehydrotriacetonamin.* Die Darstellung dieser sauerstofffreien Base nach Sokoloff und Latschinoff ist schon oben erwähnt. Heintz entzieht das *Platindoppelsalz* (S. 524) dem beigemischten Platinsalmiak durch Auskochen mit Wasser. Beim Verdunsten der Lösuug im Vacuum scheidet es sich neben Octaëdern von Platinsalmiak aus und wird durch Auskochen davon getrennt. Es bildet schiefe rhombische Prismen (von rothbrauner Farbe, Sokoloff und Latschinoff), die der Formel $(C_9H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$ entsprechen und sich sehr schwer in kaltem, merklich leichter in heifsem Wasser lösen. — Die Bildung der besprochenen drei Basen findet nach Heintz ihren Ausdruck in den Gleichungen :


$$2\,C_3H_6O + NH_3 = H_2O + C_6H_{11}NO;$$

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = 2\,H_2O + C_9H_{17}NO;$$

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = 3\,H_2O + C_9H_{15}N.$$

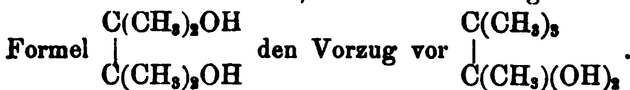
In Betreff der Vorstellungen von Heintz über ihre Constitution verweisen wir auf die Abhandlung.

Zur weiteren Prüfung Seiner (1) Ansicht, das *Pinakolin* sei *Methylpseudobutylaceton* mit *tertiärem Butyl* $C(CH_3)_3 . CO . CH_3$, hat A. Butlerow (2) die Synthese dieses Ketons durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Trimethylacetylchlorid (3) unternommen. Das erhaltene Product erwies sich in der That als identisch mit Pinakolin. Beide besitzen genau denselben pfeffermünzartigen Geruch, sieden nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid bei 105·5 bis 106·5° (Quecksilbersäule ganz im Dampf) und verbinden sich nicht mit saurem schwefligs. Natron. Ferner wurde gefunden für :

	Synthetisches Pinakolin	Pinakolin aus Aceton
Spec. Gew. bei 0°	0·830	0·828
„ „ „ 50°	0·791	0·787
Ausdehnung für 1° zwischen 0 und 50°	0·00122	0·00117.

(1) Jahresber. f. 1873, 482. — (2) Ann. Chem. 174, 125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 729. — (3) Siehe diesen Bericht : Säuren der Fettreihe.

Bei der Oxydation gaben beide, entsprechend der Regel von Popoff (1), Trimethylessigsäure. Die Constitution des Pinakons bleibt noch zu ermitteln; bis auf Weiteres giebt Butlerow der Formel



$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2OH \\ | \\ C(CH_3)_2OH \end{array} \text{ den Vorzug vor } \begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ C(CH_3)(OH)_2 \end{array}.$$

Nach L. Claisen (2) wird krystallisirbares *Phoron* (3) durch verdünnte Salpetersäure in Essigsäure und Oxalsäure übergeführt. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff absorbirt lebhaft Brom und es entsteht ein *Tetrabromid* $C_9H_{14}OBr_4$, das gut krystallisirt, sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löst und bei 86 bis 88° schmilzt. Bei Behandlung des Phorons mit Natriumamalgam entstehen nur harzartige Körper, aber bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zink und Schwefelsäure erhält man eine Verbindung von der Formel $C_{18}H_{28}O$, die in kurzen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt, gut sublimirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 108° schmilzt. Auch das erwähnte Tetrabromid liefert bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure die Verbindung $C_{18}H_{28}O$. Das Verhalten des Phorons weist darauf hin, daſs die Kohlenstoffatome desselben eine offene Kette mit zwei doppelten Bindungen bilden. — Sowohl Phoron als *Mesityloxyd* werden durch concentrirte Schwefelsäure gröſstentheils zu *Mesitylen* umgewandelt (4). Nach Claisen geht bei der Bildung von Mesitylen ein Zerfallen der Condensationsproducte in Aceton, resp. Derivate desselben vorher. Er findet eine Stütze dieser Ansicht darin, daſs bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit Wasser und geringen Mengen Schwefelsäure fast die ganze Menge desselben in Aceton übergeht und daſs Phoron unter gleichen Bedingungen zunächst in gleiche Moleküle Mesityloxyd und Aceton, bei weiterem Kochen vollständig in drei Mol. Aceton gespalten wird. Danach erscheint die Ansicht, als seien Mesityloxyd und Phoron Zwischenproducte der Mesitylenbildung, unstatthaft.

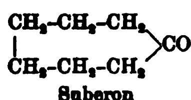
(1) Jahresber. f. 1871, 525. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1168. — (3) Jahresber. f. 1866, 310. — (4) Jahresber. f. 1867, 708.

Das schon von A. Popoff (1) gelegentlich Seiner Oxydationsversuche dargestellte *Diisopropylketon* $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH{<}\frac{CH_3}{CH_3}$ ist von R. Münch (2) genauer untersucht worden. Durch trockene Destillation von isobutters. Kalk erhalten und durch wiederholte Fractionirung gereinigt bildet dasselbe eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem, ätherischem, campherähnlichem Geruch, fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether. Siedep. 124 bis 126°; spec. Gew. bei 17° 0·8254. Giebt mit sauren schwefligs. Alkalien keine Verbindung, reducirt aber ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation entsteht Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure, bei der Reduction ein secundärer Heptylalkohol (3) neben hochsiedenden öligen Producten (Pinakon?). Münch stellte ferner *Methylisopropylketon* $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$ durch trockene Destillation gleicher Mol. von isobutters. und essigs. Kalk dar. Farblose, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 93 bis 94 und dem spec. Gew. 0·811 bei 15°. Der von Frankland und Duppa (4) durch Kochen von dimethylacetonkohlens. Aethyl mit Kalihydrat erhaltene Körper ist mit demselben identisch. Giebt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung, verändert dagegen ammoniakalische Silberlösung nicht. Oxydirende Agentien führen es in Essigsäure und Kohlensäure, nascirender Wasserstoff in einen secundären Amylalkohol (3) über; auch hier entstehen hochsiedende Nebenproducte.

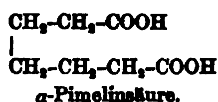
Die bisher zweifelhafte Natur des *Suberons* ist durch eine Untersuchung von C. Schorlemmer und R. S. Dale (5) aufgeklärt worden. Das Rohproduct der Destillation von Korksäure mit Kalk liefert beim Fractioniren zuerst eine geringe Menge Hexan und dann ein Destillat, aus welchem sich mit

(1) Jahresber. f. 1873, 495. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1870. — (3) Dieser Bericht S. 356. — (4) Jahresber. f. 1865, 308. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 806; Chem. Soc. J. [2] 12, 935.

Leichtigkeit reines Suberon durch fractionirte Destillation abscheiden läfst, während eine theerartige Masse zurückbleibt. Das Suberon ist eine farblose, durchdringend wie Pfeffermünze riechende Flüssigkeit von der Molekularformel $C_7H_{12}O$. Es siedet bei 179 bis 181° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Durch starke Salpetersäure wird es zu *α-Pimelinsäure* (1) oxydirt. Sieht man die Korksäure als eine normale Verbindung an, so lassen sich das Suberon und die aus ihm entstehende Pimelinsäure durch die Formeln ausdrücken :



Suberon



α-Pimelinsäure.

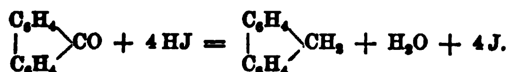
Im Anschlufs an frühere (2) Versuche über die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch *Jodwasserstoffsäure* und *amorphen Phosphor* hat C. Gräbe (3) das Verhalten einiger *Ketone* gegen diese Reagentien untersucht. Vom Phosphor wurde nur ein wenig mehr angewendet, als nöthig ist, um die Ausscheidung von freiem Jod zu verhindern, wenn man dabei annimmt, dafs der Phosphor in phosphorige Säure übergeht. *Benzophenon* (10 g) wird durch 6stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° (10 bis 13 g) und amorphem Phosphor (2 bis 2·2 g) bei 130 bis 140° fast vollständig, bei 150° vollständig in *Diphenylmethan* (erhalten 8·5 g) verwandelt nach der Gleichung :


$$C_6H_5.CO.C_6H_5 + 4\,HJ = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O + 4\,J.$$

Es hat keinen Einflufs, wenn die Temperatur bis 200° steigt. Der schon beim Erkalten der Röhren erstarrende Kohlenwasserstoff wird durch Waschen mit Wasser von der Jodwasserstoffsäure und durch Lösen in Aether von der geringen Menge ungelöst gebliebenen Phosphors befreit. Das so erhaltene *Diphenylmethan* ist identisch mit dem aus Benzylchlorid entstehenden Benzylbenzol. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre

(1) Dieser Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Jahresber. f. 1872, 355, 370, 421. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1628.

liefert es wie dieses (1) *Diphenylenmethan* vom Schmelzp. 112 bis 113°. Anthracen wurde hierbei *nicht* beobachtet, was dafür spricht, dafs dasselbe dort (1) hauptsächlich aus beigemischtem Benzyltoluol entstanden war (2). — *Diphenylenketon* (3) geht bei analoger Behandlung zum gröfsten Theil in *Diphenylenmethan* über :



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CO + 4\,HJ = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH_2 + H_2O + 4\,J.$$

Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge ein in Aether und Alkohol unlöslicher Körper. — Wesentlich anders verhält sich *Acetophenon*. Bei 8- bis 10stündigem Erhitzen desselben (20 g) mit Jodwasserstoffsäure (10 bis 15 g) und Phosphor (1·8 g) auf 130 bis 150° bleibt ein Theil des Phosphors unangegriffen. Als Hauptproduct entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper, der durch Umkrystallisiren des bei 300 bis 340° übergehenden Antheils des — vorher von Jodwasserstoff und Phosphor getrennten — Reactionsproductes (4) aus Alkohol rein erhalten wird. Er bildet weifse Blättchen oder farblose Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet bei 340 bis 345° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Formel und Entstehung ergeben sich aus der Gleichung :



$$2\,C_6H_5.CO.CH_3 + 2\,HJ = C_{16}H_{16}O + H_2O + J_2.$$

Es steht also zum Acetophenon in derselben Beziehung wie das Pinakolin zum Aceton; doch ist es wahrscheinlicher, dafs ihm statt einer der des Pinakolins analogen Structur die Formel $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$ zukommt, wonach Er durch Reduction eines vorübergehend gebildeten Condensationsproductes $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH{=}C{<}^{C_6H_5}_{CH_3}$ entstanden zu denken wäre. Bei weiterer

(1) Dieser Bericht S. 418. — (2) van Dorp, Jahresber. f. 1872, 425; vgl. diesen Bericht S. 422. — (3) Jahresber. f. 1872, 481. — (4) Welches beim Erkalten oder auch erst beim Oeffnen der Röhre krystallinisch erstarrt.

Reduction geht er nämlich in einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über, welcher von dem von Berthelot, Radziszewsky und Engler und Bethge (1) untersuchten Diphenyldimethyläthan

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_3 \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH_3 \end{array}$$

verschieden ist. Derselbe entsteht auch direct durch Erhitzen von Acetophenon (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (10 bis 12 g) und Phosphor (2·5 g) auf 160 bis 180° (2); er siedet bei etwa 300° und wird in einer Kältemischung nicht fest. — Aus *Dibenzylketon* wird durch Erhitzen auf 180° ein dickflüssiges Product erhalten, das nur zum kleineren Theile (etwa $^1/_3$) aus einem Kohlenwasserstoff, zum gröfseren aus einer phosphorhaltigen Säure besteht. Auf Zusatz von Natron erstarrt meist die ganze Masse zu einem Krystallbrei, dem durch Aether der Kohlenwasserstoff entzogen wird. Derselbe siedet gröfstentheils zwischen 290 und 300° uud bleibt in einer Kältemischung flüssig. Er besitzt die Formel $C_{15}H_{16}$ und ist als *Dibenzylmethan* $CH_2(CH_2 . C_6H_5)_2$ aufzufassen. Die Säure ist zweibasisch und besitzt die Formel $C_{15}H_{17}PO_3$, nach welcher sie zum Dibenzylmethan in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie die Phosphenylsäure von Michälis (3) zum Benzol; aber durch Erhitzen mit Natronkalk wurde fast nur Toluol erhalten. Die Säure ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in grofsen dicken Nadeln und schmilzt bei 142°. Durch Jodwasserstoffsäure allein oder durch Erhitzen mit Zinkstaub konnte aus Dibenzylketon kein Dibenzylmethan erhalten werden.

Gegenüber einer Behauptung von Ph. Barbier (4), Welcher durch Erhitzen von *Benzophenon mit Zinkstaub* einen flüssigen, bei 269 bis 270° siedenden, von Diphenylmethan verschiedenen Kohlenwasserstoff erhalten haben will, der beim Erhitzen auf 500° auch nicht (wie nach Barbier's Versuchen das Diphenyl-

(1) Dieser Bericht S. 485. — (2) Die im Original angeführte Bildungsgleichung enthält einige leicht ersichtliche Druckfehler. — (3) Jahresber. f. 1873, 827. — (4) Compt. rend. 78, 810; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1548.

methan) Anthracen, sondern etwas Toluol neben einem schmierigen Kohlenwasserstoff liefere, hebt W. Städel (1) hervor (2), dafs das Hauptproduct jener Reaction (90 Proc. der ganzen Ausbeute) aus *Diphenylmethan* besteht, welches mit dem Zincke'schen (3) nach Schmelzpunkt (26°), Siedepunkt (263°) und sonstigen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Beide geben eine *Diphenylmethandisulfosäure*, deren Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kalihydrat einen aus Wasser, wie aus Alkohol und Aether prachtvoll krystallisirenden Körper [$(C_6H_4OH)_2CH_2$?] liefert.

Nach der ausführlicheren Mittheilung von Th. D. Barry (4) über das *Propiophenon* (5) siedet dasselbe bei 210° und hat bei 22·5 das spec. Gew. 1·01. Der daraus erhaltene *secundäre Propylbenzolalkohol* siedet bei 212° und hat bei 15° das spec. Gew. 0·99. Das krystallisirte *Nitropropiophenon* ist in Aether, Alkohol und Benzol nur schwer, in Wasser kaum löslich; es schmilzt bei 100° und erstarrt bei 95°.

H. Plascuda und Th. Zincke (6) haben die *Nitroderivate des festen Tolylphenylketons* untersucht. Das bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf festes Tolylphenylketon (7) entstehende *Mononitrotolylphenylketon (Nitromethylbenzophenon)* $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ ist identisch mit dem von Milne (8) beschriebenen Nitrotolylphenylketon. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in breiten glänzenden Blättern oder auch in compacteren Nadeln. Es schmilzt bei 126 bis 127° und sublimirt leicht in glänzenden Blättchen. In heifser Essigsäure, in Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Bei Oxydation desselben durch Kochen der Lösung in Eisessig mit Chromsäure entsteht Benzoësäure und Nitrobenzoësäure, welche gegen 140° schmilzt und deren Baryumsalz mit 4 Mol. H_2O krystallisirt. Dabei wird der gröfste Theil des Mononitroketons verbrannt und gelang es nicht, das erste

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1480. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 498. — (3) Jahresber. f. 1871, 485. — (4) Inaugural-Dissertation, Halle 1874. — (5) Jahresber. f. 1873, 492. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 982. — (7) Jahresber. f. 1873, 375 u. 483. — (8) Jahresber. f. 1872, 375.

Oxydationsproduct, Mononitrobenzoylbenzoësäure, zu erhalten. — Das *Dinitrotolylphenylketon* $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ entsteht bei Oxydation des von Milne beschriebenen Dinitrobenzyltoluols durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. oder durch Erhitzen der Lösung in Eisessig mit Chromsäure. Es krystallisirt aus Essigsäure in dicken gelblichen Nadeln, aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen, schmilzt bei 126 bis 127°, zersetzt sich in höherer Temperatur ohne zu sublimiren und löst sich ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether. Es liefert bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ vom Schmelzp. 211 bis 212° (1). — Das *Trinitrotolylphenylketon* $C_{14}H_9(NO_2)_3O$, welches man durch Eintragen von festem Tolylphenylketon oder dessen Mono- und Dinitrosubstitutionsproductes in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält, krystallisirt aus Essigsäure oder Alkohol in kleinen gelblichen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 165° und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne zu sublimiren. — Die *Derivate des β-Tolylphenylketons* (und der β-Benzoylbenzoësäure) sind unkrystallisirbare Harze.

A. Behr und W. A. van Dorp (2) untersuchten das Verhalten der beiden *Tolylphenylketone* (3) *gegen Oxydationsmittel.* Das *flüssige Keton*, das nicht ganz frei von der festen Modification erhalten werden konnte, lieferte bei Behandlung mit chroms. Kalium und Schwefelsäure neben Parabenzoylbenzoësäure die β-Benzoylbenzoësäure (4). Die Menge der letzteren Säure war verhältnifsmäfsig gering, wohl in Folge ihrer leichten Zerstörbarkeit. Oxydirt man flüssiges Tolylphenylketon mit Braunstein und Schwefelsäure, zieht das gebildete Oxydationsproduct mit Benzol aus und behandelt nach dem Verdampfen des letzteren das Product mit Kalilauge, so bleibt in nicht unerheblicher Menge (4 Proc.) *Anthrachinon* zurück.

(1) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 16. — (3) Jahresber. f. 1871, 536; f. 1872, 466; f. 1873, 374, 483 u. 486. — (4) Jahresber. f. 1873, 689.

Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure war nahezu reine Parabenzoylbenzoësäure; β Benzoylbenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das *feste Tolylphenylketon* liefert bei Oxydation mit Chromsäuregemisch Parabenzoylbenzoësäure, bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Parabenzoylbenzoësäure und in geringer Menge eine viel höher schmelzende Säure, aber keine Spur von Anthrachinon.

Campher.

Ueber den bisher wenig bekannten *Ngaï-Campher* liegen mehrere Mittheilungen vor. Nach D. Hanbury (1), Welcher sich eine Quantität desselben, sowie einen Zweig der zugehörigen Pflanze verschaffte, stammt der in China namentlich bei der Verfertigung der chinesischen Tusche benutzte Ngaï-Campher von Blumea balsamifera DC. (Familie Compositae) und möglicherweise noch von anderen Pflanzen. Den Campher erhielt Er theils in Form unreiner, weifslicher, krystallinischer Körner, theils in vollkommen farblosen, durchsichtigen, dicken Tafeln von etwa 1 qcm Gröfse. Die Elementaranalyse der letzteren ergab S. Plowman (2) die Formel $C_{10}H_{18}O$, nach welcher der Ngaï-Campher mit dem Borneol (Dryobalanops-Campher) isomer ist. Er ist härter, spröder und weniger flüchtig als der gemeine Campher. Bei der Vergleichung mit den beiden anderen Campherarten fand Plowman

	die Dampfspannung im Vacuum bei 12°	das spec. Gew.	den Schmelzp.
des gemeinen Camphers	4·5 mm (3)	0·995	177°
des Borneo-Camphers	2·0	1·011	206°
des Ngaï-Camphers	2·8	1·02	204°.

(1) N. Rep. Pharm. 22, 321 aus Pharm. J. Trans. [3] 4, 709; Arch. Pharm. [3] 5, 285. — (2) N. Rep. Pharm. 22, 323 aus Pharm. J. Trans. [3] 4, 710; Arch. Pharm. [3] 5, 287. — (3) Nach Gmelin's Handbuch 7, 317 bei 15·5° nur 4 mm.

Durch feuchtes oder trockenes Salzsäuregas wird gemeiner Campher sogleich verflüssigt, Ngaï-Campher nur langsam, Borneo-Campher fast gar nicht angegriffen. Weitere Eigenschaften, insbesondere die optischen, hat F. A. Flückiger (1) an demselben Material ermittelt. Die Krystalle des Ngaï-Camphers zeigen unter dem Polarisationsmikroskop keine Farben, gehören also, wie nach Descloizeaux (2) der Borneo-Campher, dem regulären System an, während gemeiner Campher hexagonal krystallisirt. In festem Zustande zeigt der Ngaï-Campher so wenig wie die anderen Arten Circularpolarisation, in Lösungen wirkt er dagegen linksdrehend und zwar genau so stark wie der Borneo-Campher rechts (3), so daſs er hierin mit dem Campher aus Krappfuselöl von Jeanjean (4) übereinstimmt. Durch Kochen mit Salpetersäure geht er wie der letztere in einen nicht mehr regulär krystallisirenden, linksdrehenden Campher über, welcher im Geruch, und nach Plowman auch im Verhalten gegen Salzsäuregas mit gemeinem Campher übereinstimmt (5). Den Geruch des Ngaï-Camphers findet Flückiger ähnlich dem des Borneols, Hanbury und Plowman dem des Laurineen-Camphers.

M. Gault (6) hat ein Verfahren zur Darstellung von *Monobromcampher* beschrieben, welches im Wesentlichen mit dem von Maisch (7) angegebenen übereinkommt und darauf basirt, daſs nicht das ganze Product der Einwirkung von Brom auf Campher der Destillation unterworfen wird, sondern nur die öligen Mutterlaugen, aus denen sich kein Monobromcampher mehr ausscheidet. Gault operirt im Allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen als Maisch.

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 325; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 829. — (2) Jahresber. f. 1870, 188. — (3) Zur genaueren Berechnung von [α] reichen die Angaben von Flückiger nicht hin; Flückiger constatirte, daſs gemeiner Campher in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst erheblich stärker dreht als in Alkohol oder Holzgeist gelöst. — (4) Jahresber. f. 1856, 625. — (5) Derselbe ist vielleicht identisch mit dem linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$, welchen Chautard (Jahresber. f. 1863, 555) im Oel von Chrysanthemum Parthenium aufgefunden hat. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 321 aus L'Union Pharm. **15**, 266. — (7) Jahresber. f. 1873, 499.

Er bewirkt die Zersetzung des Campherdibromids auf dem Wasserbade (Maisch bei 130°) und erhitzt die Mutterlaugen auf 200 bis 220°. Den rohen, noch bromwasserstoffhaltigen Bromcampher reinigt Er durch Kochen mit Wasser, wobei sich nur wenig Bromcampher verflüchtigt. Gault findet den Schmelzpunkt des Monobromcamphers bei 69 bis 70°. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen u. s. w. — Angeschlossen ist ein Bericht über die von Bourneville durch Versuche an Thieren ermittelte physiologische Wirkung und über die Form der therapeutischen Anwendung des Monobromcamphers.

J. Kachler (1) berichtet über eine neue, in den Mutterlaugen der bei der *Oxydation des Camphers* mit Salpetersäure entstehenden Camphersäure enthaltene Säure. Sie ist nach Ausfällung der Camphoronsäure als Barytsalz (2) in der von letzterem abfiltrirten Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Kupferacetat gefällt, nachdem die letzten Antheile der Camphersäure und Camphoronsäure, zuletzt durch Schütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether, entfernt, die Flüssigkeit dann mit Ammoniak neutralisirt und der gröfste Theil der Ammoniaksalze durch Concentriren beseitigt ist. Durch Zersetzung des Kupfersalzes, welches einen blaugrünen, gallertartigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag bildet, der durch Kochen dichter wird, mit Schwefelwasserstoff wird die Säure in farblosen Nadeln und durch Umkrystallisiren derselben aus Wasser in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 164·5° erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate. Mit Ammoniak und Chlorbaryum giebt sie auch beim Kochen keine Fällung (Unterschied von Camphoronsäure); ebenso verhält sich Chlorcalcium. Essigs. Kupfer giebt nur beim Kochen oder Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag, essigs. Blei einen weifsen, im Ueberschufs löslichen Niederschlag, salpeters. Silber nur in concentrirten Lösungen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1728. — (2) Jahresber. f. 1871, 644.

eine weifse krystallinische, in heifsem Wasser lösliche Fällung. Die Formel der Säure scheint $C_9H_{14}O_6$ zu sein.

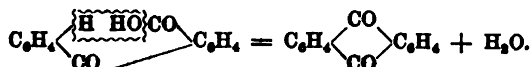
Wird nach D. Tommasi (1) *Campher* mit *Benzylchlorid* und *Zinkstaub* erwärmt, so tritt unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction ein. Durch Destilliren, Entfernung der Salzsäure und des Wassers und nochmaliges Destilliren wird neben einer zähen, eine krystallinische Substanz einschliefsenden Masse eine Flüssigkeit erhalten, die durch wiederholtes Fractioniren in sechs Antheile zerlegt werden kann, von den Siedepunkten 110 bis 112°, 151 bis 152°, 162 bis 164°, 176 bis 178°, 189 bis 190°, 203 bis 204°. Der erste derselben ist Toluol, der zweite ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{16}$, die drei letzten sauerstoffhaltige Körper von den Formeln $C_7H_{10}O$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{16}H_{24}O$; die Fraction 162 bis 164° ist wahrscheinlich ein Gemisch.

Chinone.

Nach A. W. Hofmann (2) läfst sich aus den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeröls eine farblose, kreosotartig riechende, bei 270° siedende Flüssigkeit isoliren, welche mit Alkalien sowie mit Ammoniak zu krystallinischen Salzen erstarrt und beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (chroms. Kali, Salpetersäure u. s. w.) *Cörulignon* (3) liefert. Dasselbe wurde durch die Analyse, welche zur Formel $C_{16}H_{16}O_6$ führte und Vergleichung mit dem Cörulignon aus Holzessig identificirt. Neben demselben entsteht bei der Oxydation des erwähnten Oeles eine in grofsen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother (während Cörulignon mit kornblumenblauer) Farbe löst.

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 400 u. 551; Chem. Soc. J. [2] **12**, 812. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 78. — (3) Jahresber. f. 1873, 504.

Die Zincke-Fittig'sche *Anthrachinonformel* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ hat durch mehrere Untersuchungen weitere Bestätigung erfahren. J. Piccard (1) hat durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Zinkstaub auf 220° Anthrachinon, wenngleich nur in geringer Menge erhalten. A. Behr und W. A. van Dorp (2) verwirklichten die Synthese des Anthrachinons durch Erhitzen von β-Benzoylbenzoësäure (3) mit dem doppelten Gewicht Phosphorsäureanhydrid :

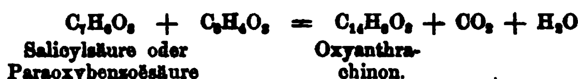


Die Mischung wird entweder unter Zusatz von Sand destillirt oder besser nach mehrstündigem Erhitzen im Oelbade auf 200° mit Benzol ausgezogen. α-(Para-)Benzoylbenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung kein Anthrachinon. Es ist diefs vollkommen im Einklang damit, dafs nur β-Benzyltoluol sowie β-Tolylphenylketon in Anthracen resp. Anthrachinon umgewandelt werden können (4). Geringe Mengen von Anthrachinon erhält man auch beim Destilliren von Benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid, indem wahrscheinlich vorübergehend Benzoylbenzoësäure entsteht (5).

Anthrachinonderivate sind ferner von A. Baeyer und H. Caro (6) synthetisch auf einem Wege erhalten, welcher tieferen Einblick in die Natur namentlich der *Oxyanthrachinone* gewährt. Sie fanden bei weiterer (7) Untersuchung der Einwirkung von höherer Temperatur, mit oder ohne wasserentziehendes Agens, auf Gemische von Phtalsäureanhydrid und Phenolen, dafs letztere nach ihrem desbezüglichen Verhalten in zwei Klassen zu theilen sind : Resorcin und Pyrogallussäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1785. — (2) Daselbst, 578. — (3) Jahresber. f. 1873, 639. — (4) Dieser Bericht S. 422. — (5) Behr und v. Dorp vermuthen, dafs der von Barth (Jahresber. f. 1872, 584) beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhaltene, mit der Benzoylbenzoësäure isomere Körper $C_{14}H_{10}O_3$ durch eine ähnliche Condensation entsteht. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 968. — (7) Vgl. Grimm, Jahresber. f. 1873, 453.

geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleïne, aber kein Anthrachinonderivat; Phenol, Hydrochinon und Brenzcatechin wirken erst nach Zusatz von Schwefelsäure auf Phtalsäure, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleïne als Anthrachinone. 1. *Phtalsäure und Phenol.* Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit gelbroth, unter Bildung von Phenolphtaleïn, welches durch mehr Schwefelsäure ohne Aenderung der Farbe in Phenolphtaleïnsulfosäure übergeht. Erhitzt man nun stärker, so macht die gelbrothe Farbe einer dunkelrothen, schliefslich braungelben Platz und auf Wasserzusatz scheiden sich jetzt Flocken von Monoxyanthrachinon ab. Für die Bildung des letzteren ist die vorgängige von Phenolphtaleïn unwesentlich, sie kann auch direct aus Phenol stattfinden. Ein gleiches Ergebnifs wird erhalten bei Vertretung des Phenols durch Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure, Oxysulfobenzid, Anisol, Anissäure oder Salicylsäure (1) :



$$C_7H_6O_3 + C_8H_4O_3 = C_{14}H_8O_3 + CO_2 + H_2O$$

Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure; Oxyanthrachinon.

Das aus Phenol erhaltene Oxyanthrachinon besteht aus zwei isomeren Verbindungen, welche durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak von einander getrennt werden. Der darin lösliche Theil besteht aus dem *Oxyanthrachinon* von Gräbe und Liebermann (2), der unlösliche aus dem neuen *Erythroxyanthrachinon.* Letzteres wird zur Reinigung in heifsem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt und der so erhaltene gelbe Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Unterschiede beider Oxyanthrachinone ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung :

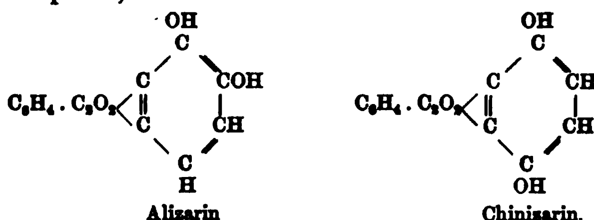
(1) Oxybenzoësäure liefert nach Barth (Jahresber. f. 1878, 622) schon für sich allein Anthraflavon $C_{14}H_8O_4$. — (2) Jahresber. f. 1871, 545.

Erythroxyanthrachinon.	*Oxyanthrachinon.*
Dendritisch verwachsene gelbrothe Nadeln, in heißem Alkohol leichter löslich, als in kaltem.	Einzelne, rein schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen, in heißem Alkohol nicht viel leichter löslich, als in kaltem.
Schmilzt bei 178 bis 180°, fängt schon bei 150° an in langen rothgelben Nadeln zu sublimiren. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verdichtet sich der Dampf in Oeltropfen.	Schmilzt bei 268 bis 271° (1), sublimirt viel schwerer, in gelben Blättchen, auch beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr.
In verdünntem Ammoniak beinahe unlöslich, in concentrirtem sehr wenig mit röthlicher Farbe.	In Ammoniak leicht mit rothgelber Farbe löslich.
Zersetzt kohlens. Baryt nicht. Giebt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelrothen, fast unlöslichen Lack, der durch Kohlensäure zersetzt wird.	Zersetzt kohlens. Baryt. Löst sich in Baryt- und Kalkwasser leicht mit rothgelber Farbe.
Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt einen Streifen im Grün des Absorptionsspectrums (2).	Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt im Absorptionsspectrum keinen Streifen.

Beide lösen sich in verdünnter Kalilauge leicht mit rothgelber Farbe, in Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Mit Thonerde geben sie keine gefärbte Verbindung. Beide liefern beim Schmelzen mit Kali Alizarin, welches sonach die Stellung der Hydroxyle in beiden in sich vereinigt. 2. *Phtalsäure und Brenzcatechin.* Bei gelindem Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine schön rosenrothe Masse, deren Lösung in Wasser farblos ist und durch Kali prächtig blau wird (Phtaleïn). Bei höherer Temperatur (140°) bildet sich *Alizarin.* Es ist identisch mit dem bekannten und färbt Kattun ähnlich wie das künstliche „Alizarin für Roth". Guajacol verhält sich ähnlich wie Brenzcatechin, Protocatechusäure giebt nur Spuren von Alizarin. 3. *Phtalsäure und Hydrochinon.*

(1) Boettger und Petersen geben den Schmelzp. 202° an (Jahresber. f. 1872, 665). — (2) In Betreff der genaueren Beschreibung der Absorptionsspectren durch Kundt verweisen wir auf die Abhandlung.

Aufser dem Hydrochinon liefern auch alle Substanzen *Chinizarin,* welche mit Schwefelsäure Hydrochinon oder dessen Sulfosäuren geben, wie Chinasäure und thiochrons. Kali. Chinizarin färbt Thonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern nur schwierig und mit ganz anderen Nüancen. — Die benachbarte Stellung des Kohlenstoffpaares C_2O_2 in dem einen Benzolkern des Anthrachinons ergiebt sich unmittelbar aus der Bildung von Derivaten des letzteren aus Phtalsäure. Dafs C_2O_2 in dem anderen Kerne nicht die Parastellung einnehmen kann, folgt aus der Verschiedenheit der beiden Monoxyanthrachinone; dagegen fehlt die Entscheidung zwischen den Stellungen 1, 2 oder 1, 3. Unter Annahme der ersteren ergeben sich aus den oben mitgetheilten Thatsachen folgende Formeln für das Alizarin und Chinizarin (wenn 1, 2 dem Brenzcatechin und 1, 4 dem Hydrochinon entspricht) :



Alizarin Chinizarin.

Nach E. Schmidt (1) liegt der Schmelzpunkt des *Phenanthrenchinons* (2) bei 200°.

E. Ostermayer (3) erhielt bei der Darstellung des *Dibromphenanthrenchinons* (4) auch bei Anwendung berechneter Mengen von Brom stets geringere Mengen der Tribromverbindung, welche von dem Dibromphenanthrenchinon nur schwer, am leichtesten noch durch Chloroform, getrennt werden kann. Das Dibromphenanthrenchinon schmilzt bei 233° und liefert bei Oxydation mit Chromsäuregemisch Dibromdiphensäure (5). Beide Bromverbindungen sind in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 255. — (2) Jahresber. f. 1872, 429. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1090. — (4) Jahresber. f. 1873, 514. — (5) Dieser Bericht: Säuren, aromatische.

Veranlaſst durch eine Angabe von E. Schmidt (1) über den beim Erhitzen von *Chrysochinon* mit *Natronkalk* entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ hat C. Gräbe (2) Näheres (3) über denselben mitgetheilt. Selbst bei Anwendung von farblosem Chrysen (Schmelzp. 248 bis 250°) und Reinigung des daraus dargestellten Chinons durch Ueberführung in Chrysohydrochinon oder die Verbindung mit schwefligs. Natron ist der daraus entstehende Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ mit einem höher (bei 200 bis 204°) schmelzenden, von Chrysen verschiedenen Kohlenwasserstoff verunreinigt, von welchem er schwer zu trennen ist. Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ schmilzt bei 104 bis 105°, löst sich leicht in siedendem, weniger doch reichlich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Formel wurde durch die Dampfdichte bestätigt, so daſs die Zersetzung des Chrysochinons wie die des Phenanthrenchinons (3) nach der Gleichung :



$$C_{18}H_{10}O_2 + 4\,NaOH = C_{16}H_{12} + 2\,CO_3Na_2 + H_2$$

verläuft. Im Anschluſs hieran beschreibt Gräbe einige weitere Eigenschaften des Chrysochinons, aus welchen hervorgeht, daſs dasselbe mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon in eine Klasse von Verbindungen gehört, während das Anthrachinon wahrscheinlich als Doppelketon zu betrachten ist. Trockenes Chrysochinon löst sich nur schwierig in einer Lösung von *saurem schwefligs. Natron*, leicht jedoch, wenn man es vorher mit Alkohol übergieſst. Die entstehende Verbindung, welche sich aus der concentrirten Lösung in Krystallen abscheidet und wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{10}(OH)O\ .\ SO_3Na$ besitzt, ist unter der Flüssigkeit beständig, zersetzt sich aber beim Auswaschen mit Wasser unter Abscheidung von Chrysochinon. Letzteres entsteht auch in Form mikroskopischer gelbrother Nadeln bei der Behandlung mit Säuren. Dieſs Verhalten ist sehr geeignet zur Trennung von Chrysochinon und Chrysen.

(1) In der S. 488 besprochenen Abhandl., J. pr. Chem. [2] 9, 284 bis 286. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 782. — (3) Jahresber. f. 1873, 502.

Anthrachinon wird von Alkalidisulfiten *nicht* gelöst (1). Wie Phenanthrenchinon (2) wird auch Chrysochinon durch wässerige *schweflige Säure* bei 100°, durch alkoholische schon in der Kälte in Chrysohydrochinon übergeführt. Anthrachinon wird davon selbst bei 200° nicht verändert. Durch Einwirkung von *Ammoniak* auf Chrysochinon bei 180° entstehen stickstoffhaltige Körper. Ebenso verhält sich *Phenanthrenchinon*, aus welchem bisher die beiden Verbindungen $C_{14}H_{11}N_3O_2$[= $C_{14}H_7(OH)_2NH_2$?] und $C_{28}H_{16}N_2$ erhalten wurden.

Säuren der Fettreihe.

Kanonnikow (3) schlägt vor, zur Darstellung der *Chloranhydride fetter Säuren* Phosphoroxychlorid auf die Säuren einwirken zu lassen. Er hat auf diese Weise *Acetylchlorid* und *Butyrylchlorid* erhalten.

E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli (4) theilen aus einer angefangenen Untersuchung über die *Wirkung verschiedener Oxydationsmittel* auf kohlenstoffhaltige Verbindungen mit, dafs *Normalbuttersäure*, wie schon Dessaignes (5) angegeben hat, durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure, *Normalcapronsäure* zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt wird. In beiden Fällen wird keine Spur von Oxalsäure gebildet. Die Oxydation beider Säuren mufs, wenn man die Bildung der Bernsteinsäure constatiren will, unter ganz besonderen Bedingungen vorgenommen werden, weil Bernsteinsäure selbst, wie auch Oxalsäure, verhältnifsmäfsig leicht schon durch verdünnte Salpetersäure ohne fafsbare Zwischenproducte in Kohlensäure und Wasser übergeführt wird. Essigsäure wird selbst bei hoher Temperatur von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen.

(1) Auch *Pyrenchinon* verbindet sich mit sauren schwefligs. Salzen. — (2) Jahresber. f. 1873, 514. — (3) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 696. — (5) Jahresber. f. 1850, 377; vgl. auch Claus, Jahresber. f. 1867, 461.

Zur Vervollständigung der Kenntnisse über die *Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe* haben N. Ley und A. Popoff(1) die *Pseudopropyloxyessigsäure* der Oxydation unterworfen. Sie erhielten diese Säure, indem Sie Pseudopropylessigsäure (Isovaleriansäure) (2) durch 12- bis 15 stündiges Erhitzen mit 1 Mol. Brom im Wasserbade unter zeitweiligem (alle 3 bis 4 Stunden wiederholtem) Oeffnen der Röhren bromirten und das vom Bromwasserstoff durch Kohlensäure befreite Rohproduct, welches durch Destillation der eintretenden Zersetzung halber nicht gereinigt werden konnte, mit Wasser und der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds im Wasserbade digerirten. Die wässerige Flüssigkeit wurde, nach Entfernung unveränderter Isovaleriansäure durch Destillation, mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann mit Calciumcarbonat gesättigt und mit neutraler Chlorzinklösung vermischt. Aus dem hierbei ausfallenden Zinksalz wurde die freie Oxysäure vermittelst Schwefelsäure und Aether abgeschieden. Nach dem Abpressen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bildet sie halbzolllange durchsichtige Prismen; aus Alkohol krystallisirt sie in rectangulären Tafeln, aus Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln. Sie ist luftbeständig; die wässerige Lösung ist optisch-inactiv. Die Säure stimmt bis auf den Schmelzpunkt (86°) in allen Eigenschaften mit der Oxyvaleriansäure von Fittig und Clark (3), Welche den Schmelzp. 80° angeben, überein und ist, wie aus ihrer Structurformel (s. unten) hervorgeht, mit der Oxyisovaleriansäure von Markownikoff (4) identisch. Ihre Salze krystallisiren schlecht; das *Silbersalz* $C_5H_9AgO_3$ scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in Krystallwarzen ab. Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde *Isobuttersäure* und *Kohlensäure* erhalten. Ley und Popoff geben daher die Structurformeln :

(1) Ann. Chem. 174, 61; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 732 (Corresp.). — (2) Die angewandte Säure siedete bei 173 bis 175° und war fast optisch-inactiv. — (3) Jahresber. f. 1866, 319. — (4) Jahresber. f. 1870, 647.


Pseudopropylessigsäure


Pseudopropyloxyessigsäure

und kommen unter Zuziehung des Verhaltens der Aethylidenmilchsäure bei der Oxydation (sie liefert Essigsäure und Kohlensäure) zu dem Schlufs, dafs die secundären Oxysäuren der Fettreihe bei der Oxydation an der Stelle des Carboxyls gespalten werden :



$$R\text{-}CH(OH)\text{-}COOH + O_2 = R\text{-}COOH + CO_2 + H_2O.$$

Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über die Oxydation primärer und tertiärer Oxysäuren verweisen wir auf die Abhandlung.

H. Schiff (1) bestätigt nach vielen Erfahrungen und directen Versuchen eine Beobachtung von E. Paternò (2), dafs bei der *Darstellung von Essigäther* und von *Aethyljodid* mit *wasserfreien* Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde, in so fern, als Er bei Aetherificirungen mit etwas wasserhaltigem Weingeist meistens eine gröfsere Ausbeute erhielt, als bei Anwendung von absolutem Alkohol.

Ueber die noch fast unbekannten *Aether der Mercaptane* hat W. Michler (3) eine Untersuchung, besonders auch mit Rücksicht auf die Spaltungsproducte derselben durch Alkalien, begonnen und theilt darüber Nachstehendes mit. *Thioëssigs. Phenol* $C_6H_5\text{-}S\text{-}C_2H_3O$. Leicht zu erhalten aus Thiophenol und Acetylchlorid. Farblose, intensiv mercaptanähnlich und zugleich ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 218 bis 220° (corrig. 227 bis 229°). Sinkt in Wasser unter und wird dadurch sehr langsam unter Bildung von Phenylmercaptan zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Verbindung vollständig zersetzt in Essigsäure und Thiophenol. Mit *Benzoylchlorid* giebt Thiophenol eine in schönen weifsen Prismen krystallisirende Verbindung. *Thioëssigsäureäthyläther* $C_2H_3OSC_2H_5$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 592. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 149. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1312.

wurde schon von Lukaschewicz (1) mit Natriummercaptid dargestellt und entsteht auch aus Aethylmercaptan und Acetylchlorid unter lebhafter Reaction. Farbloses, äther- und lauchartig riechendes Oel vom Siedep. 114 bis 116°. Wird durch Wasser nicht, durch kochende Kalilauge glatt in Mercaptan und Essigsäure zersetzt. Ob die Verbindung mit Kekulé's (2) aus Essigäther und Schwefelphosphor erhaltenem, bei 80° siedendem Thiacetsäureäther identisch ist, bleibt einstweilen dahin gestellt.

Berthelot (3) beschreibt als neu die bekannte Vorsichtsmafsregel, nach welcher man bei der *Darstellung von wasserfreier Ameisensäure* aus ameisens. Blei und Schwefelwasserstoff ersteres nicht zu stark erhitzen darf, um die Bildung schwefelhaltiger Producte zu vermeiden. Er erwärmt im Oelbade auf höchstens 130°. Die durch wiederholte Krystallisationen gereinigte Säure schmilzt nach Berthelot bei +8·6°.

A. Henninger (4) hat in einer Mittheilung über die „Reductionen der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure“ (5) das *Glycoldiformin* $C_2H_4(OCHO)_2$ beschrieben. Erhitzt man Aethylenglycol einige Zeit mit 3 bis 4 Thl. 75- bis 80procentiger Ameisensäure am Rückflufskühler zum Sieden und destillirt alsdann, so erhält man zwischen 170 und 180° ein Gemenge von Glycolmono- und -diformin. Behandelt man dasselbe von Neuem mit etwa 1 Thl. krystallisirbarer Ameisensäure und rectificirt das Product wiederholt, so gelingt es sehr leicht, das Glycoldiformin zu isoliren. Dasselbe bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 174° unzersetzt siedet. In geschlossenen Röhren zerfällt es dagegen nach der Gleichung :



$$C_2H_4(OCHO)_2 = CO_2 + CO + C_2H_4 + H_2O.$$

Gleichzeitig verseift das gebildete Wasser einen Theil des Formins, der Rückstand enthält daher etwas Glycol und Ameisen-

(1) Jahresber. f. 1869, 517. — (2) Jahresber. f. 1854, 435. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 440. — (4) Bull. soc. chim. [2] 21, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 263. Bezüglich des *Glycolmonoformins* vgl. Tollens und Henninger, Jahresber. f. 1869, 882. — (5) Siehe diesen Bericht : Alkohole.

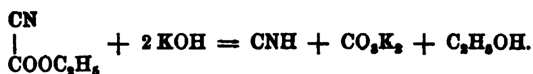
säure. Unter den Producten der Einwirkung von *Ameisensäure* auf *Mannit* konnte bisher nur ein Zersetzungsproduct von der wahrscheinlichen Formel $C_6H_8 . O(OH)_4$ isolirt werden, welches eine dicke, farblose, im luftverdünnten Raum gegen 150⁰ übergehende Flüssigkeit darstellt. — M. Lorin (1) hat ebenfalls *Glycoldiformin* erhalten und zwar theils durch directe Einwirkung von freier oder aus Oxalsäure nascirender Ameisensäure auf Glycol, theils durch Zersetzung von Aethylenbromid mit ameisens. Kali. Im letzteren Falle erhält man gleichzeitig eine merkliche Quantität freies Glycol. Neben Glycolmonoformin findet sich das Diformin auch in solcher Ameisensäure, welche aus Glycol und successive zugesetzter Oxalsäure bereitet ist. Das Glycoldiformin bildet nach Lorin eine neutrale, klare und farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, die zwischen 172 und 175⁰ übergeht. In Betreff des sich an diese Mittheilungen knüpfenden Prioritätsstreites zwischen Henninger (2) und Lorin (3) müssen wir auf die Quelle verweisen.

P. Thenard (4) hat Sich in Folge des Vorschlages von Dumas, die *Sulfocarbonate* zur Vertilgung der Reblaus anzuwenden, mit der Darstellung dieser Verbindungen beschäftigt. Schüttelt man eine Lösung von Schwefelbaryum einige Minuten mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich bald ein zeisiggelbes, krystallinisches und sehr dichtes Pulver aus, welches nur mit Alkohol gewaschen zu werden braucht, um reines *Baryumsulfocarbonat* darzustellen. Er beschreibt dann ein Verfahren zur fabrikmäſsigen Darstellung dieses Salzes. Die Frage, wie dasselbe, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen (15 g in 1 l Wasser) zu dem oben erwähnten Zwecke wenig geeignet erscheint, am zweckmäſsigsten in das leicht lösliche Kaliumsalz überzuführen sei, ist technisch noch zu lösen.

A. Weddige (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Cyankohlensäureäther* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung des

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 409. — (2) Daselbst **21**, 419, 484 und **22**, 50. — (3) Daselbst **22**, 52. — (4) Compt. rend. **79**, 673. — (5) J. pr. Chem. [2] **10**, 193. — (6) Jahresber. f. 1873, 529.

Cyankohlensäureäthyläthers erhitzt man ein Gemisch von je 100 g Oxamethan und Phosphorsäureanhydrid in einer geräumigen, mit Kühler verbundenen Retorte im Oelbade. Die Reaction beginnt bei 100° unter Verflüssignng, Bräunung und starkem Aufblähen der Masse. Bei etwa 120° beginnt die Destillation. Man steigert die Temperatur bis auf 160 bis 170° und erhitzt so lange, bis die schwarz gewordene Masse ihr ursprüngliches Volum angenommen hat. Das Rohproduct (45 bis 50 g) wird zur Beseitigung von Oxamethan mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der Cyankohlensäureäthyläther läfst sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischen. Durch concentrirte oder alkoholische Kalilauge, sowie beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser zerfällt er sehr rasch in Blausäure, Kohlensäure und Alkohol :



$$\begin{matrix}CN\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,KOH = CNH + CO_3K_2 + C_2H_5OH.$$

Bei Anwendung einer *verdünnten* Kali- oder Natronlauge scheint aber nur ein Theil dieser Zersetzung zu unterliegen, ein anderer in cyankohlens. Salz CN-COOK überzugehen; denn die sich erwärmende und stark bräunende Mischung nimmt zwar den Geruch nach Blausäure an und entwickelt auf Zusatz von Säuren reichlich Kohlensäure, aber durch Silberlösung und Salpetersäure wird nicht reines Cyansilber gefällt. Dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether das Amid der Cyankohlensäure nicht zu erhalten war, wurde bereits erwähnt (1). Die Reaction des Anilins auf den Aether tritt erst bei 100° im geschlossenen Rohr ein. W e d d i g e versuchte ferner, den Aether

(1) Jahresber. f. 1873, 529. Eben so wenig gelang die Darstellung desselben durch Behandeln des nach L a u r e n t (Jahresber. f. 1850, 360) dargestellten *Flaveanwasserstoffs* CN-CSNH$_2$ mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, obwohl die entsprechenden Schwefelmetalle entstanden, oder durch Entziehung von Schwefelwasserstoff aus dem *Sulfoxamid* $\begin{matrix}CSNH_2\\ |\\ CONH_2\end{matrix}$ (dieser Bericht : Aminsäuren).

durch nascirenden Wasserstoff nach der Gleichung $\begin{array}{l}CN\\|\\COO_2H_5\end{array}$ + $4H = \begin{array}{l}CH_2NH_2\\|\\COOC_2H_5\end{array}$ in Glycocoll überzuführen. Bei Behandlung mit Zink und Salzsäure ging jedoch der gröfste Theil des Aethers durch die Einwirkung der Salzsäure in Oxalsäure über. Etwas bessere Resultate lieferte rauchende Jodwasserstoffsäure, doch konnte auch hierbei die Bildung von Glycocoll nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — *Cyankohlensäuremethyläther* $CN.COOCH_3$ wird wie der Aethyläther erhalten und bildet eine stark lichtbrechende, ätherisch und stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100 bis 101° ohne Zersetzung siedet und mit blauer, wenig leuchtender Flamme brennt. Er ist leichter als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, durch welches er jedoch bedeutend schneller als die Aethylverbindung zersetzt wird. Durch Einwirkuug von Schwefelwasserstoff entsteht *Sulfoxaminsäuremethyläther* (1). *Cyankohlensäureïsobutyläther* $CN.COOC_4H_9$ wurde durch Destillation von 2 Thl. Oxaminsäureïsobutyläther (2) mit 3 Thl. Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Er bildet eine bei 146° (3) siedende wasserhelle Flüssigkeit von stechendem und zugleich an Isobutylalkohol erinnerndem Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, welches ihn viel schwieriger als die beiden anderen Aetherarten zersetzt. Er brennt mit leuchtender Flamme. Schwefelwasserstoff führt ihn in *Sulfoxaminsäureïsobutyläther* (1) über. — Von den Derivaten der *polymeren* oder *Paracyankohlensäure* beschreibt Weddige eine gröfsere Anzahl. *Paracyankohlensäureäthyläther* entsteht beim Erhitzen des oben beschriebenen Aethers mit Brom (von dem schon geringe Mengen hinreichen) nur innerhalb bestimmter Temperatur-

(1) Vgl. diesen Bericht : Aminsäuren. — (2) Nach Cahours (J. pr. Chem. [2] 9, 395) dargestellt. — (3) Auf die von Weddige hervorgehobene Regelmäfsigkeit in den Siedepunktsdifferenzen der drei Cyankohlensäureäther (je 15° für CH_2) sei hiermit hingewiesen.

grenzen, da sich oberhalb 120° an seiner Stelle gröſstentheils ein gelber, krystallinischer, bromhaltiger Körper bildet, der so unbeständig ist, daſs er nicht näher untersucht werden konnte. Schon aus diesem Grunde ist die Anwendung von wasserfreier Salzsäure als Polymerisirungsmittel vorzuziehen. Der damit gesättigte Cyankohlensäureäther scheidet beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bereits nach einigen Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage reichlich Krystalle der Paraverbindung aus, bis endlich nach einigen Wochen die ganze Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Der polymere Aether ist nicht unzersetzt flüchtig, eine Dampfdichtebestimmung daher unmöglich. Von concentrirten Säuren, z. B. Salzsäure, wird er unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Ebenso, wie schon früher angeführt, beim Kochen mit Alkalien; dagegen liefert er in der Kälte mit Alkalien Salze der *polymeren Cyankohlensäure* CN . COOH. Zur Darstellung derselben versetzt man reine Kalilauge so lange mit dem fein zerriebenen Aether, bis ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt und die Flüssigkeit neutral reagirt. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Salzsäure als weiſse voluminöse Masse gefällt, die bisher noch nicht ganz frei von Chlorkalium zu erhalten war, da sie auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich ist. Die Säure bildet ein lockeres, weiſses, krystallinisches Pulver, welches erst oberhalb 250° unter Bräunung schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Sie treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Ammoniak, in der Flüssigkeit ist Oxalsäure nachweisbar. *Paracyankohlens. Kali* CN . COOK ist das einzige gut krystallisirende Salz. Man erhält es aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten im Vacuum, wobei es sich in langen Nadeln abscheidet, oder durch Zusatz von Alkohol. Seine Lösung giebt mit *Chlorcalcium* einen weiſsen, in viel Wasser und Essigsäure löslichen Niederschlag, mit *essigs. Blei* ein weiſses krystallinisches Pulver, mit *salpeters. Silber* einen citrongelben, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von der Formel CN . COOAg, der am

Lichte bald braun wird. *Salpeters. Quecksilberoxydul* giebt einen gelben krystallinischen, *Quecksilberchlorid* einen weifsen Niederschlag, der in Wasser löslicher ist, als der vorige, *Cadmiumnitrat* und *Zinksulfat* einen weifsen unlöslichen, *Eisenchlorid* einen hellbraunen und *Kupfersulfat* einen hellgrünen Niederschlag. *Paracyankohlensäuremethyläther* $CN.COOCH_3$ bildet kleine, bei 154° schmelzende Nadeln. Er wird durch Erhitzen von paracyankohlens. Silber mit Methyljodid in geschlossenem Rohr auf 100° oder vortheilhafter durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf Cyankohlensäuremethyläther dargestellt. Die Polymerisirung geht hier jedoch nicht so rasch, wie beim Aethyläther. *Paracyankohlensäureïsobutyläther* $CN.COOC_4H_9$ entsteht auf analoge Art und krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen weifsen Nadeln, die bei 158° schmelzen und sich bei stärkerem Erhitzen zersetzen. — Durch Behandlung des polymeren Aethyläthers mit Ammoniak, Methylamin u. s. w. entsteht das entsprechende resp. substituirte Amid. *Paracyankohlensäureamid* $CN.CONH_2$ stellt ein weifses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast ganz unlösliches Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, unter Zersetzung. Säuren greifen es in der Kälte nicht an; beim Erhitzen, ebenso durch Alkalien, entsteht Oxalsäure. Durch längeres Kochen mit Ammoniak geht es in *cyankohlens. Ammoniak* $CN.COONH_4$ über. *Paracyankohlensäuremethylamid* $CN.CONHCH_3$. Feine, weifse, seideglänzende, nach dem Trocknen glanzlose Nadeln, die sich leicht in heifsem Alkohol und Wasser lösen und gegen 250° unter Zersetzung schmelzen. *Paracyankohlensäurephenylamid* $CN.CONHC_6H_5$. Feine citrongelbe Nadeln, in heifsem Alkohol ziemlich schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, ebenso in Wasser. Nicht ohne Zersetzung flüchtig.

F. Salomon (1) theilt zur Warnung mit, dafs die Dämpfe des *Isocyankohlensäureäthers* eine sehr heftige Wirkung auf den

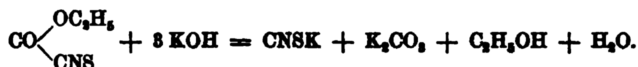
(1) J. pr. Chem. [2] 9, 298.

Organismus ausüben, die sich in starken Brustbeklemmungen, convulsivischer Aufregung und schliefslich einem starrkrampfartigem Zustand äufsert. Der Aether entsteht unter stürmischer Reaction und in ziemlicher Menge bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Urethan und Chloroform auf Kalihydrat und besitzt wahrscheinlich die Formel $C{\equiv}N\text{-}COOC_2H_5$. Salomon mufste die Bearbeitung desselben aus dem angeführten Grunde aufgeben.

L. Henry (1) sowie G. Delitsch (2) haben die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *Schwefelcyankalium* oder *-ammonium* untersucht. Ihre Resultate stimmen hinsichtlich der Eigenschaften der erhaltenen Körper fast völlig überein, weichen aber in den analytischen Befunden und den daraus abgeleiteten Formeln von einander ab. Erwärmt man Chlorkohlensäureäther mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium oder -ammonium am Rückflufskühler, so tritt bald heftige Reaction ein, die man durch Kühlen mäfsigt, und es scheidet sich Chlorkalium bezw. Chlorammonium aus. Giefst man die darüber stehende Flüssigkeit in Wasser, so sinkt ein gelbes, stechend riechendes Oel zu Boden, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abgeprefst und durch wiederholtes Lösen in Alkohol oder Aether und Digeriren mit Thierkohle gereinigt. Der so erhaltene Körper bildet lange farblose prismatische Krystalle vom Schmelzp. 41° (Henry), 43° (Delitsch), in der Kälte von schwachem, beim Erwärmen von höchst unangenehmem Geruch, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen (die alkoholische Lösung reagirt nach Delitsch deutlich sauer). Sie besitzen nach Henry (3) die Formel des *Schwefelcyankohlensäureäthers* $CO\langle^{OC_2H_5}_{CNS}$, nach Delitsch (4) $C_8H_{11}NSO_3 = CO\langle^{OC_2H_5}_{CNS} + C_2H_5.OH$ und

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 464. — (2) Daselbst [2] 10, 116. — (3) Nach zwei Schwefelbestimmungen. — (4) Nach zwei Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen.

liefern beim Erwärmen mit Kalilauge Rhodankalium, Kaliumcarbonat und Alkohol :



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{CNS} + 3\,KOH = CNSK + K_2CO_3 + C_2H_5OH + H_2O.$$

Unterwirft man den Körper der Destillation, so geht nach Henry zuerst bei 90° Aethylsulfid über, dessen Bildung man durch die Gleichung $2CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{CNS} = 2CO_2 + (C_2H_5)_2S + (CN)_2S$ darstellen kann, dann bei 160 bis 210° ein schweres Oel, welches bei wiederholter Destillation fast ganz zwischen 180 und 210° destillirte, nach einiger Zeit erstarrte und sich als das ursprüngliche Product erwies, und endlich bleibt ein zäher Rückstand. Nach Delitsch erhält man bei der Destillation aufser Mercaptan und Aethylsulfid zwei ziemlich constant bei 80 und 130° siedende farblose Flüssigkeiten von nicht unangenehmem, ätherisch lauchartigem Geruch, welche nach der Zersetzung durch Kalihydrat die Rhodanreaction nicht zeigen, dann um 170 bis 180° in geringer Menge eine Flüssigkeit, die theilweise zu Krystallen erstarrt und mit Kalihydrat Rhodankalium giebt, endlich einen schmierigen Rückstand. — Aus der alkoholischen Lösung dieses vorstehend beschriebenen Körpers fällt auf Zusatz von alkoholischer Kalilösung sogleich ein voluminöser weifser Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ein sehr leichtes, staubiges, krystallinisches Pulver (nach Delitsch mikroskopische, strahlig gruppirte Blättchen) bildet, das sich selbst in kochendem Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löst. Nach Henry (1) ist die Verbindung *schwefelcyankohlens. Kali* $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{CNS}$, nach Delitsch (2) hat sie die Formel $C_6H_{10}KNSO_3$, entsteht also aus der obigen durch Vertretung eines Wasserstoffatoms durch Kalium. Ihre wässerige Lösung giebt mit Blei- und Silber-

(1) Nach zwei Kaliumbestimmungen. — (2) Nach zwei Kaliumbestimmungen und einer Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

salzen weiſse Niederschläge, die sich bald, beim Erwärmen augenblicklich schwärzen, unter Bildung von Schwefelmetall. Mit Kupfersulfat entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag, der sich nach Delitsch beim Kochen wieder auflöst, unter Zurücklassung kleiner Oeltröpfchen der ursprünglichen Substanz, die beim Erkalten zu prismatischen Nadeln erstarren. Setzt man zu der Lösung des Kalisalzes Thalliumoxydlösung, so entsteht, wie Delitsch fand, sofort ein schwarzer Niederschlag von Schwefelthallium und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein *schwefelfreier* Körper in langen weiſsen Nadeln; derselbe Körper scheint sich zu bilden, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit kohlens. Blei längere Zeit im Wasserbade digerirt. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure versetzt, so trübt sie sich milchig durch Bildung einer Masse kleiner Oeltröpfchen, die nach kurzer Zeit zu farblosen Nadeln erstarren. Diese schmelzen bei 43° (Henry), 44° (Delitsch) und zeigen auch im Uebrigen alle Eigenschaften, sowie nach Delitsch die Zusammensetzung der *ursprünglichen Verbindung*, während sie Henry (1) als *Schwefelcyankohlensäure* $CO\langle^{OH}_{CNS}$ anspricht. Ueber die Constitution derselben vermag Delitsch noch keine Ansicht auszusprechen, nur constatirte Er, daſs sich eine analoge Verbindung bei Anwendung von Methylalkohol an Stelle des Aethylalkohols *nicht* bildet. Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium ohne Lösungsmittel wurde auf dem oben beschriebenen Wege nur eine gelbe, schmierige, nicht krystallisirende Flüssigkeit von furchtbar stechendem Geruch, der dem wahren Rhodankohlensäureäther anzugehören scheint, erhalten.

Zur Darstellung von *neutralem essigs. Ammoniak* löst Berthelot (2) in einer abgekühlten Retorte Eisessig in Ammoniakflüssigkeit, die hinreichend verdünnt ist, um der Ausscheidung von Krystallen während der Sättigung vorzubeugen, verdampft

(1) Analytische Belege fehlen. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 440.

dann auf dem Wasserbade in einem Strome von trockenem Ammoniakgas, bis die Flüssigkeit beim Abkühlen fest wird und trocknet das Salz über Aetzkalk in einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke. Diese Operation, welche man durch öfteres Zertheilen der Masse befördert, nimmt mehrere Monate in Anspruch. Das so erhaltene Salz bildet grofse Nadeln von neutraler Reaction und der Formel $C_2H_3(NH_4)O_2$; es löst sich in Wasser äufserst leicht und unter schwacher Erwärmung (0·25° auf 77 g).

J. Welborn (1) stellte Versuche über die Ursache der allmählichen Zersetzung der nach Vorschrift der Pharm. Brit. bereiteten *Tinctura ferri acet.* an. Er glaubt diese Ursache in dem Gehalt des angewendeten schwefels. Eisenoxyds an Salpetersäure und dem des gebräuchlichen (geschmolzenen) essigs. Kalis an Aetzkali und kohlens. Kali zu finden. Ein mit reinen Materialien dargestelltes Präparat blieb längere Zeit klar und unverändert.

H. Lescoeur (2) hat *Triacetate der Alkalien* beschrieben. *Kaliumtriacetat* $C_2H_3KO_2$, 2 $C_2H_4O_2$ scheidet sich aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von 5 Th. trockenem Kaliumacetat in 8 Th. krystallisirbarer Essigsäure beim Erkalten aus und bildet schöne Krystallblättchen, welche leicht trocken werden, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Zerfliefsliches Salz vom spec. Gew. 1·47, bei 112° schmelzend und gegen 170° unter Abspaltung von Essigsäure sich zersetzend. Zur Darstellung von *Natriumtriacetat* $C_2H_3NaO_2$, 2 $C_2H_4O_2$ löst man 1 Th. geschmolzenes neutrales Salz in 6 Th. siedenden Eisessigs. Beim Erkalten scheidet sich eine verfilzte Masse langer seideglänzender Nadeln ab, die man von dem sie durchtränkenden Syrup auf Thonplatten befreit. Es hat das spec. Gew. 1·34, schmilzt bei 127° und zerlegt sich gegen 150°.

Aus O. Wallach's (3) eingehenderer Mittheilung Seiner (4) zum Theil in Gemeinschaft mit A. Böhringer (5) ausge-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 241. — (2) Compt. rend. **78**, 1046. — (3) Ann. Chem. **173**, 288. — (4) Jahresber. f. 1873, 466. — (5) Daselbst, 468.

führten Untersuchung über Einwirkung des *Cyankaliums auf Chloral* sei hier der Siedepunkt 142 bis 144° des *Dichloressigsäuremethyläthers* und der Siedepunkt 182 bis 184° des auf analoge Art erhaltenen *Dichloressigsäureisobutyläthers* angeführt.

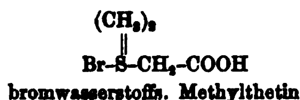
A. Steiner (1) beobachtete gelegentlich der Darstellung von Bromessigsäure, dafs eine Mischung von *Brom* und *Essigsäure* in einer mit *Bromwasserstoff* erfüllten Röhre bei niederer Temperatur erstarrte. Man kann den Körper, welcher eine molekulare Verbindung von Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff $(C_2H_4O_2)_2Br_2HBr$ darstellt, erhalten, indem man Eisessig mit trockenem Bromwasserstoff sättigt und unter guter Abkühlung Brom hinzufügt; sogleich erstarrt das Ganze zu einer in Nadeln, oft auch in dicken, ziemlich grofsen Tafeln krystallisirenden Masse. Die auf einer Thonplatte getrockneten, noch etwas gelblichen Krystalle rauchen an der Luft und schmelzen bei + 8° unter gleichzeitigem Zerfallen in ihre Bestandtheile. Wasser zersetzt sie. Kalilauge giebt damit essigs. Brom und broms. Kali. Im zugeschmolzenen Rohr erhitzt geben sie Bromessigsäure. Letztere giebt eine ähnliche Molekularverbindung.

A. Steiner (2) hatte durch Erhitzen von *Essigsäuremethyläther* mit etwas mehr als 5 Atomen *Brom* auf 170° neben anderen Producten zwei krystallisirte Körper erhalten, von welchen Er den einen, bei 86 bis 87° schmelzenden für Perbromessigsäuremethyläther, den andern, bei 74° schmelzenden für Pentabromessigmethyläther und für identisch mit Cahours' (3) Bromoxaform, sowie mit dem von Cloëz (4) aus Methylalkohol oder essigs. Methyl durch Einwirkung von Brom gewonnenen Körper hielt. Bei einer durch die Mittheilung von Grimaux (5) über denselben Gegenstand veranlafsten Wiederholung des Versuchs kam Er (6) jedoch zu dem Resultat, dafs beide Körper für mehr

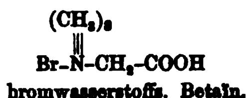
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 184. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 504. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502; Jahresber. f. 1862, 318. — (4) Jahresber. f. 1861, 869. — (5) Dieser Bericht S. 522. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1284.

oder weniger verunreinigtes *Pentabromaceton* $CHBr_2 . CO . CBr_3$ zu halten seien und ihre Entstehung dem im käuflichen essigs. Methyl enthaltenen Aceton verdanken, welches weder durch Waschen mit Wasser, noch durch fractionirte Destillation zu entfernen sei, da es bei 56° siedet, während Methylacetat bei 55°. Mit reinem, aus Methyloxalat bereitetem Methylacetat wurde der Körper nicht erhalten. Die von Steiner (1) bezüglich der Einwirkung von Brom auf *Essigsäureäthyläther* erhaltenen Resultate befinden sich mit den von L. Carius (2) gewonnenen vollständig in Einklang, stehen also mit der Angabe von Ladenburg und Wichelhaus (3), wonach bei dieser Reaction *kein* Aethylbromid gebildet wird, in Widerspruch. Doch erhielt Steiner, als Er das durch Erhitzen von Essigäther mit etwas über 2 Mol. Brom auf 150 bis 160° gebildete Reactionsproduct abdestillirte, bis das Thermometer 190° zeigte und den Rückstand in Wasser gofs, mitunter sehr geringe Mengen einer oberhalb 200° unter Zersetzung siedenden, ätherisch riechenden Flüssigkeit von der Formel des *Pentabromessigsäureäthers* $C_4H_3Br_5O_2$. Dieselbe wird durch alkoholisches Ammoniak leicht zersetzt unter Bildung von *Dibromacetamid* (Schmelzp. 156°), Bromammonium und eines unkrystallisirbaren Syrups.

Die von Crum-Brown (4) beschriebene Verbindung von *Bromessigsäure und Methylsulfid* besitzt nach Crum-Brown und E. A. Letts (5) die Formel $C_4H_9BrSO_2$. Sie nennen dieselbe *bromwasserstoffs. Methylthetin* und stellen sie dem auf analoge Art entstehenden bromwasserstoffs. Betaïn (6) an die Seite :



bromwasserstoffs. Methylthetin



bromwasserstoffs. Betaïn.

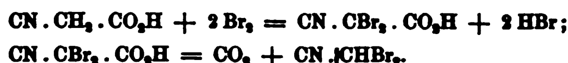
Aufser der Verbindung selbst wurden noch verschiedene Doppelsalze, sowie die Producte untersucht, welche bei Einwirkung der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 504. — (2) Jahresber. f. 1870, 640. — (3) Jahresber. f. 1868, 417. — (4) Jahresber. f. 1873, 534. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 695; Instit. 1874, 352. — (6) Jahresber. f. 1870, 815.

ersteren auf Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd, auf Ammoniak und Natriumalkoholat entstehen. Durch vorsichtige Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit kohlens. Baryum wurde das freie Methylthetin erhalten. Dasselbe krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Das entsprechende *bromwasserstoffs. Aethylthetin* ist höchst zerfliefslich. Jodessigsäureäther bildet mit Methylsulfid kein Additionsproduct, vielmehr entsteht hier Jod und Trimethylsulfinjodid.

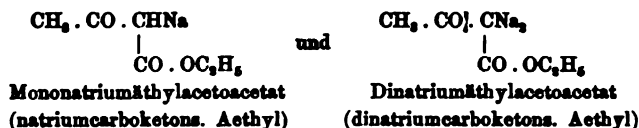
J. van't Hoff (1) machte Mittheilung über Derivate der *Cyanessigsäure*. Dieselbe schmilzt bei 80° und zersetzt sich bei 165° unter Kohlensäureentwicklung, während (der Hauptsache nach) Acetonitril überdestillirt. *Cyanessigsäureäthyläther* entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Cyanessigsäure (2). Er siedet bei etwa 207° und löst sich leicht in Ammoniak. Diese Lösung hinterläfst beim Eindampfen *Cyanacetamid*, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 105° schmilzt und theilweise unzersetzt flüchtig ist. Eine kalte wässerige Lösung von Cyanessigsäure nimmt 1 Mol. Brom auf; beim Erwärmen entwickelt sich Bromwasserstoff und Kohlensäure, während sich Bromammonium ausscheidet. Wasser fällt aus der erhaltenen Lösung ein schweres Oel von den Eigenschaften des *Bromoforms*, während die wässerige Flüssigkeit an Aether *Dibromacetonitril* (Schmelzp. 142°) abgiebt. Das erstere entsteht nach der Gleichung $CN . CH_2 . CO_2H + 2 H_2O + 3 Br_2 = CHBr_3 + 2 CO_2 + NH_4Br + 2 HBr$, oder aus vorher gebildeter Tribromessigsäure, das letztere wahrscheinlich aus vorübergehend gebildeter Dibromcyanessigsäure, welche in der That zu entstehen scheint, wenn Brom auf Cyanessigsäure in ätherischer Lösung einwirkt:

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1382 u. 1571. — (2) Die Beschreibung ist sehr unklar: „Unter diesen Umständen wird schon nach kurzer Zeit Chlorammonium, wahrscheinlicher aber Malonsäure oder vielmehr daneben deren Aether gebildet". Dafs der bei 207° siedende Antheil Cyanessigsäureäther sei, ist aus dem Stickstoffgehalt desselben geschlossen.



$$CN.CH_2.CO_2H + 2Br_2 = CN.CBr_2.CO_2H + 2HBr;$$
$$CN.CBr_2.CO_2H = CO_2 + CN.CHBr_2.$$

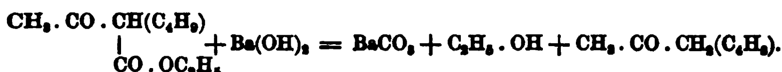
Wm. G. Mixter (1) konnte unter den Producten der Einwirkung von *Isobutyljodid auf Natriumessigäther* nur diejenigen Butylverbindungen nachweisen, welche den dimolekularen Natriumverbindungen



entsprechen, obwohl Er nach den Ergebnissen Seiner Versuche berechtigt zu sein glaubt, auch die Bildung der dem Mono- und Dinatriumessigäther entsprechenden Isobutylderivate anzunehmen. Wasser- und alkoholfreier Essigäther wurde im Oelbade bei 130° mit Natrium gesättigt und auf je 1·6 Mol. Essigäther 1 At. Natrium verwendet. Die dem letzteren äquivalente Menge Isobutyljodid wurde durch einen Rückflufskühler eingegossen und die Anfangs sehr heftige Reaction (2) durch 10stündiges Kochen vollendet. Das Product wurde nun mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und destillirt. Durch vielfaches Fractioniren gelang die Abscheidung einer bei 250 bis 253° siedenden, angenehm riechenden Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·947 bei 10°, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnifs löslich in Alhohol und Aether. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *dibutylirten Aethylacetoacetats* $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3.CO.C(C_4H_9)_2 \,|\, CO.OC_2H_5$. Das Monobutylderivat konnte aus den niedriger siedenden Fractionen nicht in reinem Zustande isolirt werden. Mixter schliefst auf die Anwesenheit desselben daraus, dafs sich beim Kochen der bei 200 bis 210° siedenden Flüssigkeit mit Barytwasser eine reichliche Menge von Baryumcarbonat

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 499. — (2) Es entwich dabei ein Gas vom Geruche des Butylens, welches beim Durchleiten durch Brom eine farblose, zwischen 150 und 200° siedende Flüssigkeit lieferte.

abscheidet und bei der nun folgenden Destillation im Dampfström eine constant bei 144 bis 146° siedende, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit (leichter als Wasser und darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich) übergeht, deren Analyse zu der Formel $C_7H_{14}O$ führt. Er fafst dieselbe als *isobutylirtes Aceton* auf und erklärt dessen Bildung durch die Gleichung :



$$\begin{matrix} CH_3 . CO . CH(C_4H_9) \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + C_2H_5 . OH + CH_3 . CO . CH_2(C_4H_9).$$

Dasselbe unterscheidet sich durch seinen Siedepunkt von dem isomeren Oenanthol (Siedepunkt 152°), dem Diäthylaceton (Siedepunkt 158°) von Frankland und Duppa (1) und dem von Fittig (2) bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Valeraldehyd erhaltenen Keton (Siedepunkt 161 bis 164°), dagegen nicht vom Butyron (Siedepunkt 144°). — Mixter erwähnt dann noch, dafs Er durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther die *Aethyldiacetsäure* $\begin{matrix} CH_3 . CO . CH_2 \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$ von Geuther (3) *(Aethylacetoacetsäure)* erhalten habe, nicht aber nach vorläufigen Versuchen aus Natriumessigäther und Benzoylchlorid (4), wie man erwarten mufste, wenn man mit Geuther annimmt, dafs das Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther im Wesentlichen aus $\begin{matrix} CH_3 . CO . CHNa \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$ und nicht aus $\begin{matrix} CH_2 . Na \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{matrix}$ besteht; denn bei ersterer Annahme würde das Acetylchlorid (und so auch andere Säurechloride) in letzter Instanz wie Salzsäure einwirken. E. Lippmann (5) bemerkt hierzu, dafs er bereits im Jahre 1868 (6) *Aethyldiacetsäure*

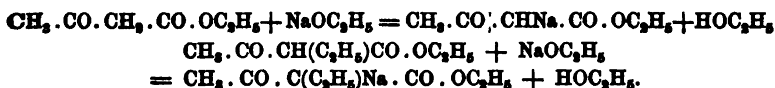
(1) Jahresber. f. 1865, 306. Der Siedepunkt ist hier zu 187·5 bis 189° angegeben. — (2) Jahresber. f. 1860, 319. — (3) Jahresber. f. 1865, 302. — (4) Vgl. den folgenden Artikel. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 694. — (6) Jahresber. f. 1868, 510.

durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther erhalten habe.

Die noch bestehenden vielfachen Widersprüche und Dunkelheiten bezüglich der bei Einwirkung von *Natrium* auf *Essigäther* entstehenden Producte und der Wechselzersetzung derselben mit weiteren Agentien (1) haben J. Wislicenus (2) veranlaſst, diesen Gegenstand in Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Fachgenossen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Er bestätigt zunächst schon aus früheren Erfahrungen, daſs die Angabe von Geuther, bei der Reaction zwischen Natrium und Essigäther entstehe *nicht* Mono- und Dinatriumessigäther, sondern neben *Natriumäthylat* nur *Natracetessigäther* $CH_3 . CO . CHNa . CO . OC_2H_5$ vollkommen richtig ist. Er fand ferner, daſs die verwickelten Reactionen, welche man bisher mit dem, Natriumessigäther genannten Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther erzielt hat, sofort glatt verlaufen, wenn man von *reinem* Natracetessigäther ausgeht, so daſs sich in diesen Reactionen das Mittel zur Synthese einer auſserordentlichen Zahl organischer Verbindungen darbietet. Zur Bereitung von Natracetessigäther trägt man einen kleinen Ueberschuſs von Natrium in reinen, mit absolutem Aether oder noch besser mit dem dreifachen Volum krystallisirbaren Benzols vermischten *Acetylessigäther* $CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$ (3) ein, welcher sich in einem mit Kühler versehenen Kolben befindet und beendigt die von selbst eintretende Reaction durch Erwärmen im Wasserbade bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung. Aus der noch warm vom Metallüberschuſs (es wird nie mehr

(1) Zur Orientirung geben wir nachstehenden Ueberblick über die bisherige Literatur : Geuther, Jahresber. f. 1863, 323; f. 1865, 302; f. 1868, 511 u. 514; f. 1871, 729; Frankland und Duppa, Jahresber. f. 1865, 304; Wanklyn, Jahresber. f. 1864, 461; f. 1868, 509; f. 1869, 518 u. 519; Lippmann, Jahresber. f. 1868, 510; Nöldecke, Jahresber. f. 1869, 521; Wippermann, Jahresber. f. 1870, 641; Sesemann, Jahresber. f. 1873, 637. Vgl. auch den vorhergehenden Artikel. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 683 u. 892. — (3) Nähere Angaben über die zweckmäſsigste Darstellungsweise desselben werden in Aussicht gestellt.

als 1 Atom von 1 Mol. Acetessigäther aufgenommen) abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt ein Theil der Natriumverbindung aus und bildet nach dem Verdunsten des Benzols eine schneeweise, schwach seidenglänzende Masse. In derselben läſst sich das Metallatom durch jeden nicht zu unbeständigen organischen Rest vertreten, dessen (reactionsfähige) Halogenverbindung zur Einwirkung gebracht wird und es entsteht so ein Körper von der allgemeinen Formel $CH_3 . CO . CHX . CO . OC_2H_5$ (1). In demselben kann, aber erst jetzt, ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden. Mit Benzol verdünnter Aethacetessigäther löst wieder fast genau ein Atom Natrium (nie mehr) auf, unter Bildung von *Naträthacetessigäther* $CH_3 . CO . C(C_2H_5)Na . CO . OC_2H_5$. Dieser wirkt zunächst wieder in gleicher Weise auf organische Haloïde, indem eine Verbindung von der allgemeinen Formel $CH_3 . CO . Cxy . CO . OC_2H_5$ entsteht. So wurde mittelst Aethylbromid relativ sehr viel *Diäthacetessigsäureäther* erhalten. Die von Frankland und Duppa beobachtete Bildung des letzteren Körpers bei der Einwirkung von Aethyljodid auf rohen Natriumessigäther erklärt sich daraus, daſs, wie directe Versuche zeigten, sowohl *Acetessigäther*, als *Aethacetessigäther* sich mit *Natriumäthylat* (2) zu deren Natriumderivaten und Aethylalkohol umsetzen :

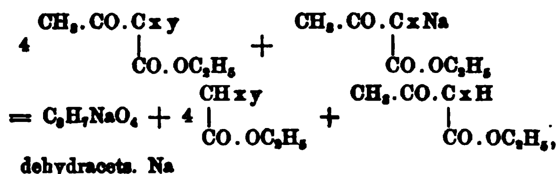


$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = CH_3 . CO . CHNa . CO . OC_2H_5 + HOC_2H_5$$

$$CH_3 . CO . CH(C_2H_5)CO . OC_2H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= CH_3 . CO . C(C_2H_5)Na . CO . OC_2H_5 + HOC_2H_5.$$

(1) So wurden aus 70 g Acetessigäther bei folgendem Verfahren 56 g reines *äthacetessigs. Aethyl* $CH_3 . CO . CH(C_2H_5)CO . OC_2H_5$ erhalten. Zu der vom überschüssigen Natrium abgegossenen Benzollösung wurde etwas über 1 Mol. Aethyljodid gefügt, die alsbald beginnende Ausscheidung von Jodnatrium durch 6 stündiges Erwärmen am Rückfluſskühler vollendet, das Reactionsgemisch mit Wasser geschüttelt und die abgehobene Benzolschicht abdestillirt. Durch dreimaliges Fractioniren des bei 180 bis 200° Uebergehenden wurde ein zwischen 193 und 195° siedendes Product erzielt. Schneller verläuft die Reaction beim Erhitzen in verschlossenen Gefäſsen auf 100 bis 120° und namentlich auch, wenn die Natriumverbindung als trockenes benzolfreies Pulver mit Aethyljodid zusammengebracht wird. — (2) Das zu den Versuchen verwendete Natriumäthylat war vollkommen rein und bei 200° im Luftstrom von jeder Spur Alkohol befreit.

Aus dem in Frankland's Versuch zuerst gebildeten Aethacetessigäther und noch vorhandenem Natriumäthylat *mufste* daher zunächst etwas Naträthacetessigäther und daraus Diäthacetessigäther entstehen. Die des Weiteren vorkommende *Spaltung* der *Ketonsäuren* in *Derivate der Essigsäure*, zu deren Erklärung Geuther (1) einen wichtigen Beitrag geliefert hat, indem Er Aethylacetessigäther durch Erhitzen mit Aethylacetat und Natriumäthylat in Aethylessigäther spaltete, veranschaulicht Wislicenus, Der sich überzeugte, dafs die Zersetzung auch ohne Zusatz von Aethylacetat verläuft, vorläufig durch die Gleichung :



$$4\ \begin{matrix} CH_3.CO.Cxy \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3.CO.CxNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = \underset{\text{dehydracets. Na}}{C_8H_7NaO_4} + 4\ \begin{matrix} CHxy \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3.CO.CxH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix},$$

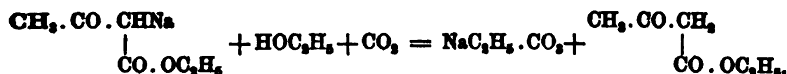
in welcher x und y organische Reste oder auch Wasserstoffatome bedeuten sollen und welche vor der von Geuther (2) gegebenen den Vorzug hat, die stets sehr reichlich erfolgende Bildung von *Dehydracetsäure* zu erklären. — Die bisher im Einzelnen ausgeführten Reactionen sind folgende : Conrad wies nach, dafs reiner *Acetessigäther* sich bei dreistündigem Erhitzen auf 230 bis 250° in zugeschmolzenen Glasröhren direct in *essigs. Aethyl* und *Dehydracetsäure* (Schmelzp. 106°) spaltet :



$$4\,CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 = C_8H_8O_4 + 4\,CH_3.CO.OC_2H_5 \quad (3).$$

Conrad und Goldenberg fanden, dafs sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von *Natracetessigsäureäther* mit trockener *Kohlensäure* wieder *Acetessigäther* bildet unter Ausscheidung von Natriumäthylcarbonat :

(1) Jahresber. f. 1868, 514. — (2) Daselbst, 516. — (3) Aethylacetessigäther zerfällt schwieriger. Bei 250° ist noch keine Veränderung wahrzunehmen, dieselbe tritt aber bei 300° in analoger Richtung ein.



J. Bonné erhielt durch Zersetzung von *Natracetessigäther* mit *Benzoylchlorür* ein Oel, welches nach längerem Verweilen im Vacuum der Formel des *Benzoylacetessigäthers* $C_{13}H_{14}O_4$ = $CH_3 . CO . CH(CO . C_6H_5) . CO . OC_2H_5$ entsprach. Es ist nicht unverändert destillirbar, sondern liefert Benzoëäther neben viel Dehydracetsäure enthaltenden Schmieren. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali bildet sich neben kohlens. Kali viel essigs. Kali und *Methylphenylketon* (1), wenig benzoës. Kali und Aceton, indem das zu erwartende, nach



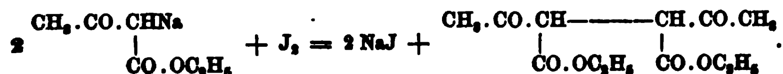
entstehende Doppelketon selbst zersetzt wird und zwar vorwiegend nach der Gleichung :



in geringerem Betrage nach



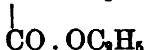
L. Ehrlich hat aus *Benzylchlorid* und *Natracetessigäther* den *Benzylacetessigäther* $CH_3 . CO . CH(CH_2 . C_6H_5) . CO . OC_2H_5$ und aus diesem durch Zersetzen mit Alkali das bei 235° siedende *Methylphenäthylketon* $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ dargestellt. — Rügheimer gewann durch genaue Zersetzung von *Natracetessigäther* mit *Jod Diacetbernsteinsäureäther* $C_{12}H_{18}O_6$ nach der Gleichung :



Derselbe bildet farblose, durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche rhombische Tafeln, die bei 77° unter beginnender Zersetzung schmelzen. — Der von Conrad aus

(1) Dasselbe ist leicht ausgezeichnet rein zu erhalten (Schmelspunkt 14°, Siedepunkt 198°).

Natracetessigäther und *Monochloressigäther* erhaltene *Monacet-*

$CH_3 . CO . CH . CH_2 . CO . OC_2H_5$
bernsteinsäureäther | ist ein farb-

$CO . OC_2H_5$
loses Oel vom spec. Gew. 1·079 bei 21° (gegen Wasser von 17·5°), das bei 260 bis 263° siedet, aber unter partieller Zersetzung und Bildung eines dunkeln, an Dehydracetsäure reichen Rückstandes. Aehnlich verhält sich der von L. Ehrlich aus *Natracetessigäther* und *Chlorkohlensäureäther* dargestellte *Acetmalonsäureäther* $CH_3 . CO . CH(CO . O . C_2H_5)_2$, ein farbloses, bei 238 bis 240° siedendes Oel vom spec. Gew. 1·080 bei 23°. — F. Zeidler erhielt durch Umsetzung von *Natracetessigäther*

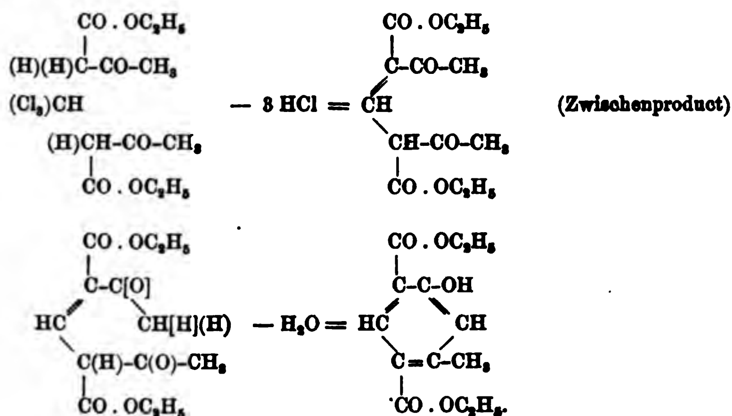
$CH_3 . CO . CH . CH : CH_2$
mit *Allyljodid* den *Allylacetessigäther* |

$CO . OC_2H_5$
als wasserhelles Oel vom spec. Gew. 0·982 bei 20°.

A. Oppenheim und S. Pfaff (1) sind durch Einwirkung von *Chloroform* auf *Natriumessigäther* zu einem Körper der aromatischen Reihe gelangt. Zur Darstellung des Natriumessigäthers wurde 1 Th. Natrium in kleinen blanken Stücken auf einmal in 10 Th. über Natrium destillirten Essigäther eingetragen, die Reaction anfangs durch Kühlen gemäſsigt, zuletzt durch Erwärmen beendigt. Man erhält so eine klare, langsam erstarrende Lösung. Zu dieser wurde Chloroform in dem Natrium entsprechender Menge allmählich hinzugefügt und die sogleich unter Ausscheidung von Chlornatrium eintretende Reaction auch hier durch Erwärmen zu Ende geführt. Das Reactionsproduct lieferte bei der Destillation nur Essigäther und *dreibasischen Ameisensäureäther*. Dagegen entstand nach dem Verseifen durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure ein reichlicher flockiger Niederschlag einer starken zweibasischen Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 929; Berl. Acad. Ber. 1874, 503 bis 509; Compt. rend. 79, 160.

lose dünne Nadeln bildete. Nach Analyse und Verhalten kommt derselben die Formel einer *Oxyuvitinsäure* $C_9H_8O_5 = C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2H)_2$ zu. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, noch leichter in Alhohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt sie eine röthlich-violette, mit Eisenoxydulsalzen eine röthliche Färbung. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar; bei 290° tritt Erweichung und zugleich Zersetzung ein. Durch Destillation des Baryumsalzes mit Kalk wird ein nach einmaliger Rectification bei 200° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes *Kresol* erhalten. Die *Alkalisalze* sind sehr löslich und undeutlich krystallisirt; sie bräunen sich an der Luft. Das *Kaliumsalz* besitzt die Formel $C_9H_6K_2O_5 + H_2O$. Das *Baryumsalz* $C_9H_6BaO_5 + 1^1/_2 H_2O$ krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und wird leicht gelblich. Es verliert 1 H_2O bei 125°, den Rest bei 150°. In Alkohol löslich. *Calciumsalz* $C_9H_6CaO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Das käsige, nach längerem Stehen schleimige *Silbersalz* $C_9H_6Ag_2O_5$ wurde bisher nur amorph erhalten und ist in Wasser nicht ganz unlöslich, ebenso das grünliche *Kupfersalz* $C_9H_6CuO_5$. Mit Bleinitrat bildet das oxyuvitins. Baryum einen amorphen weifsen, mit Eisenchlorid einen braunvioletten Niederschlag; Quecksilberchlorid und Chlorzink bewirken keine Fällung. Oppenheim und Pfaff geben für die Bildung des Aethers der Oxyuvitinsäure die Gleichungen :



Sie vermuthen, dafs auch die *Dehydracetsäure* der aromatischen Reihe angehört.

L. Carius (1) bestätigt die von C. Fahlberg (2) beobachtete Existenz eines *wasserfrei* krystallisirenden *Calciumsalzes der Glycolsäure*. Dasselbe scheidet sich beim Abdampfen der Lösung bei einer 100° möglichst nahen Temperatur auf der Oberfläche in kleinen Krystallaggregaten ab, die, zu Boden sinkend, eine harte Krystallkruste bilden. Um es rein zu erhalten mufs man die darüber stehende Flüssigkeit *heifs* abgiefsen, die Krystalle mit etwas Wasser waschen und trocknen. Es unterscheidet sich von dem wasserhaltigen Salz durch seine Schwerlöslichkeit (3). Läfst man dagegen die Krystallrinde in der Flüssigkeit erkalten, so sind dem wasserfreien Salz stets Nadeln des wasserhaltigen beigemischt; dampft man endlich die Lösung mit der Krystallkruste bei 100° ganz ab, so bleibt neben der ersteren (letzteren?) ein kleiner Theil des Salzes als *amorphe*, rissige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück. Er sieht in diesem Verhalten den wahrscheinlichen Grund dafür, dafs Schulze (4) für Seine Glycolsäure und Er selbst (5) für die Glycolsäure aus Dichlordibromaceton die Zusammensetzung des Calciumsalzes = $(C_2H_3O_3)_2Ca + 3 H_2O$ (6) entsprechend 22·1 Proc. Wasser gefunden haben.

R. Fittig (7) macht darauf aufmerksam, dafs Fahlberg (8) in Folge der Verwechselung von Ca = 20 und Ca = 40 den Wassergehalt des *glycols. Calciums* um die Hälfte zu niedrig angegeben habe. Einem Krystallwassergehalt von 27 bis 28 Proc. entspreche die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4 H_2O$ und nicht $(C_2H_3O_3)_2Ca + 2 H_2O$. Aus demselben Grunde seien auch alle

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 303. — (2) Jahresber. f. 1873, 538. — (3) H. Kolbe erwähnt (in einer Anmerkung), dafs auch Fahlberg schon die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Salzes beobachtet habe und gerade hierdurch zu der Vermuthung einer Isomerie geführt worden sei. — (4) Jahresber. f. 1862, 284. — (5) Jahresber. f. 1870, 484. — (6) Im Original steht $[(C_2H_3O_3)_2Ca]_2 + 3 H_2O$. Vgl. den folgenden Artikel. — (7) J. pr. Chem. [2] **10**, 271. — (8) Jahresber. f. 1873, 538.

von Carius in der im vorstehenden Artikel besprochenen Notiz aufgestellten Formeln unrichtig (1).

F. Stolba (2) empfiehlt zur Darstellung gröfserer Quantitäten *reiner Oxalsäure* das schon von anderer Seite (3) vorgeschlagene Umkrystallisiren aus Salzsäure. Man wendet hierzu siedende 10 bis 15procentige Salzsäure an und rührt die filtrirte Lösung zur Erzielung kleiner Krystalle während des Erkaltens beständig um. Die ausgeschiedene Säure wird von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, so lange mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, bis fast alle Salzsäure entfernt ist und dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen werden mit Vortheil auf oxals. Ammoniak verarbeitet..

Vesque (4) erhielt *oxals. Kalk* in den verschiedenen Krystallformen, in welchen derselbe in den Pflanzen vorkommt und in noch anderen, indem Er Lösungen von oxals. Kali und Chlorcalcium oder von Oxalsäure und schwefels. Kalk sehr allmählich — vermittelst Fliefspapierstreifen oder dialysirender Schichten — in einem Medium zusammentreten liefs. Je nach der Reaction und sonstigen Beschaffenheit des letzteren ist die erhaltene Form eine andere. So bilden sich in einem Medium, das Glycose oder Dextrin enthält, Nadeln, welche vollständig den „Raphiden“ gleichen, in einem schwach albuminhaltigen Krystalle von Sanduhrform, wie man sie bisweilen im Harn antrifft. — E. Monier (5) erinnert daran, dafs Er (6) schon früher Krystalle von oxals. Kalk durch Uebereinanderschichten zweier Flüssigkeiten erhalten habe. Bei derartigen Versuchen mischen sich ceteris paribus die Flüssigkeiten schneller, wenn

(1) Es mag hier darauf hingewiesen werden, dafs Debus (Jahresber. f. 1873, 542), Dessen Formeln richtig berechnet sind, dem glycols. Calcium die Zusammensetzung $2[(C_2H_3O_3)_2Ca] + 9H_2O$, entsprechend 29·8 Proc. Wasser, zuschreibt. Er ist der Ansicht, dafs der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes mit dem Feuchtigkeitsgrade der Luft, welcher in England in der Regel ein sehr beträchtlicher sei, schwanke. *S.* — (2) Dingl. pol. J. **211**, 325. — (3) Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie **2**, 647, Anmerk. — (4) Compt. rend. **78**, 149. — (5) Daselbst, 300. — (6) Jahresber. f. 1866, 396.

sie mit einander einen Niederschlag erzeugen, in Folge der Bewegungen, welche derselbe in der Mischung hervorbringt.

E. Erlenmeyer (1) hat gefunden, dafs man *Oxalsäuremethyläther* sehr einfach durch Auflösen von bei 100° entwässerter Oxalsäure in kochendem Methylalkohol und Abkühlen der Lösung gewinnen kann. Man befreit die Krystalle auf einem Saugfilter von der anhängenden Flüssigkeit und wäscht sie mit kaltem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Jodoformbildung mehr zeigt. Soll der Aether zur Darstellung von reinem Methylalkohol dienen, so zersetzt man ihn durch anhaltendes Kochen mit Wasser (selbst nach drei Stunden war noch unzersetzter Aether vorhanden) und destillirt dann ab.

Th. D. Barry (2) findet zur Darstellung von *Propionsäure* aus Aethylcyanid das Kochen mit alkoholischem Kali zweckmäfsiger, als die von Linnemann (3) empfohlene Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Aus 2 kg ätherschwefels. Kali und 2 kg Cyankalium erhielt Er 471 g rohes Aethylcyanid und hieraus 390 g propions. Kalk.

E. Klimenko (4) hat bei genauerer Untersuchung des durch Einwirkung von feuchtem *Silberoxyd* bei Siedehitze auf *Dichlorpropionsäureäther* entstehenden Productes (5) gefunden, dafs dasselbe aus *essigs. Silber* nebst geringen Mengen eines leichter löslichen Silbersalzes besteht, welches sich aus der Mutterlauge des essigsauren in warzenförmigen Krystallen absetzt. Um zu entscheiden, ob das letztere *carbacetoxyls. Silber* sei, liefs Er feuchtes Silberoxyd *in der Kälte* auf Dichlorpropionsäureäther einwirken und erhielt so ein Silbersalz, welches sich im Vacuum über Schwefelsäure in den obigen gleichen Krystallwarzen ausschied und nach dem Silbergehalt *carbacetoxyls. Silber* sein kann. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs in der Wärme folgende Processe verlaufen :

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 624. — (2) In der S. 535 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1868, 432. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1405. — (5) Jahresber. f. 1873, 562.



$$C_3H_3Cl_2AgO_2 + 2\,Ag_2O = C_3H_3AgO_4 + 2\,AgCl + Ag_2;$$

carbacetoxyls. Silber



$$C_3H_3AgO_4 = C_2H_3AgO_2 + CO_2.$$

Wie L. Henry (1) mittheilt, hat Massalski durch *Oxydation* der beiden *Glycerinchlorobromhydrine* (2) C_3H_5Cl + (OH)Br und C_3H_5Br + (OH)Cl mit Salpetersäure zwei der theoretisch denkbaren vier *Chlorobrompropionsäuren*, nämlich CH_2Br-CHCl-COOH und CH_2Cl-CHBr-COOH erhalten. Sie gleichen einander in physikalischer Beziehung: es sind feste krystallisirbare Körper, die gegen 210 bis 215° unter geringer Zersetzung sieden. Das Oxydationsproduct des Chlorobromhydrins C_3H_5Cl + (OH)Br krystallisirt leichter als das andere und scheint gegen 37° zu schmelzen. Es ist bemerkenswerth, daſs sowohl der Schmelzpunkt der Dichlorpropionsäure CH_2Cl-CHCl-COOH (50°) als der der Dibrompropionsäure (65°) höher liegt.

O. Philippi und B. Tollens (3) haben Ihre (4) Untersuchung der *α-Dibrompropionsäure* ausführlicher mitgetheilt. Wir entnehmen daraus zur Ergänzung des früheren Berichtes das Nachstehende. Zur Darstellung der Säure wurden je 8 g reine, bei 138 bis 140° siedende Propionsäure (5) mit 18 g (1 Mol.) Brom in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt, dann eine gleiche Menge Brom zugefügt und nochmals zwei Tage lang auf 220° erhitzt. Zur Reinigung wurde die rohe Dibrompropionsäure nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs durch Erwärmen auf dem Wasserbade ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 758. — (2) Dies. Ber. S. 340 u. 343. — (3) Ann. Chem. Pharm. 171, 313. — (4) Jahresber. f. 1873, 549. — (5) Die angewendete Propionsäure war theils eine käufliche sehr reine Säure (von Kahlbaum & Co. in Berlin), theils aus Aethylbromid dargestellt. Je 50 g des letzteren wurden mit 90 g 90procentigem Alkohol und einer Lösung von 36 g reinem Cyankalium in 50 g Wasser in Selterswasserflaschen 24 Stunden auf 70 bis 90° erwärmt, das Product durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuſs von Kalihydrat am Rückfluſskühler zersetzt und das gut ausgetrocknete propions. Kali mit Salzsäuregas zersetzt. Die Behandlung mit diesem muſs *in der Kälte* geschehen und erst nach erfolgter Sättigung die in Freiheit gesetzte Propionsäure im Oelbade abdestillirt werden.

weder wiederholt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser geschmolzen und abgepreſst, oder auf Trichtern einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, wobei die zerflieſslichen Verunreinigungen abflieſsen und eine ganz weiſse Säure zurückbleibt. Sie bildet scharf begrenzte quadratische Tafeln (die β-Säure Rhomben), welche unter günstigen Umständen — so in der oben erwähnten, von der Rohsäure abgeflossenen Lauge — eine Seitenlänge von 8 bis 10 mm erreichen können. Sehr deutlich krystallisirt sie auch aus etwas Dibrompropylalkohol. Von den Salzen der α-Dibrompropionsäure wurde das *Ammoniaksalz* — schöne perlmutterglänzende Blättchen, nach dem Trocknen über Kalihydrat von der Formel α-$C_3N_3Br_2O_2 . NH_4 + {}^1/_2 H_2O$ — durch Stehenlassen der Säure unter einer Glocke neben Ammoniakflüssigkeit, die übrigen durch Absättigen der alkoholischen Säurelösung mit den entsprechenden Carbonaten (das Calciumsalz mit Aetzkalk) dargestellt. *Kaliumsalz* α-$C_3H_3Br_2O_2K + H_2O$. Rechtwinkelige Prismen, die sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und selbst von kochender alkoholischer Kalilösung nur langsam angegriffen werden. *Natriumsalz* α-$C_3H_3Br_2O_2Na$; derbe Krystallblätter. Die Erdalkalisalze sind mit Ausnahme des *Strontiumsalzes* α-$(C_3H_3Br_2O_2)_2Sr + 6 H_2O$ schon beschrieben. Sie bilden büschelförmig vereinigte Krystallnadeln. Die Aetherarten werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol dargestellt. Der Aethyläther siedet unzersetzt, die übrigen unter geringer Zersetzung; wir stellen ihre Eigenschaften nachstehend zusammen und fügen noch zum Vergleich die Siedepunkte der betreffenden Aether der β-Dibrompropionsäure (1) hinzu :

	α Spec. Gew.		Siedepunkt		Differenz
	bei 0°	bei 12°	α	β	β−α
Freie Säure	—	—	200 bis 220°	220 bis 240°	20°
Methyläther	1·9043	1·8973	175 „ 179°	208°	26°
Aethyläther	1·7728	1·7536	190 „ 191°	211 bis 214°	22°
Propyl-(Allyl-)Aether	1·6842	1·6632	200 „ 204°	215 „ 220°	16°
Isobutyläther	1·6008	1·5778	218 „ 218°	—	—

(1) Jahresber. f. 1872, 501. Von dieser ist statt des Propyläthers der Siedepunkt des Allyläthers angegeben.

Die Differenz der Siedepunkte der beiden Methyläther ist aufserdem gleich der zwischen den Siedepunkten von Methylbromacetol und Propylenbromid, welche sich von jenen nur dadurch unterscheiden, dafs sie CH_3 an Stelle von $COOCH_3$ enthalten :



Methylbromacetol ; Siedep. 115°



Propylenbromid ; Siedep. 142°.

Das Verhalten der α-Dibrompropionsäure gegen nascenten Wasserstoff und ihre desbezügliche Verschiedenheit von der β-Säure wurde schon besprochen (1). Die Vermuthung, dafs der zerfliefsliche Theil der rohen α-Säure vielleicht etwas β-Säure enthalte, konnte wenigstens durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure nicht bestätigt werden ; denn die ätherische Lösung des Productes wurde durch etwas Brom sogleich gefärbt, enthielt folglich keine Acrylsäure, dagegen ist die Möglichkeit der Anwesenheit der dritten denkbaren isomeren Dibrompropionsäure nicht ausgeschlossen. — Die Zersetzung der α-Säure durch kochende alkoholische Kalilösung gelingt bei Anwendung der nach der Gleichung :



$$C_3H_4Br_2O_2 + 2\,KOH = KBr + C_3H_2BrO_2K + 2\,H_2O$$

berechneten Menge Kali sehr schwierig, etwas besser mit 3 Mol. Kali. Um das *monobromacryls. Kalium* möglichst rein zu erhalten giefst man, sobald es sich auszuscheiden beginnt, die alkoholische Lösung von dem zuerst ausgeschiedenen Bromkalium ab und krystallisirt das aus dieser Lösung erhaltene Salz mehrmals aus Alkohol um. Es bildet stets *rhombische* Tafeln, selbst bei allen Versuchen, die Krystallisation durch Hinzufügung von Spuren des isomeren β-Salzes, welches *rechtwinkelige* Blätter

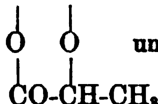
(1) Tollens bemerkt hier mit Bezug auf die von den Seinigen abweichenden Resultate Linnemann's (Jahresber. f. 1873, 563), dafs Er alle Hydrogenisationen der α- wie der β-Dibrompropionsäure während *einiger Stunden in der Kälte* ausgeführt und erst zuletzt etwas erwärmt habe, wenn die Action nachgelassen. Vgl. diesen Bericht S. 584.

bildet, zu beeinflussen. Die daraus vermittelst Schwefelsäure und Aether dargestellte freie *α-Monobromacrylsäure* bildet nach der Reinigung schöne rechtwinkelige Tafeln vom Schmelzpunkt 69 bis 70°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und greift die Haut stark an. Bei längerem Aufbewahren verwandelt sie sich unter Ausstofsung von Bromwasserstoff in eine weiche bräunliche Masse. Dafs sie durch Addition von Bromwasserstoff in *β*-Dibrompropionsäure übergeht, ist schon erwähnt; jetzt ist es Tollens und Philippi auch gelungen, die *α*-Dibrompropionsäure durch 8tägiges Erhitzen mit rauchender HBr auf 100° *direct* in die *β*-Säure überzuführen. Der Versuch, die umgekehrte Reaction bei 230° zu verwirklichen, hatte keinen Erfolg.

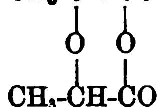
L. Henry (1) hat die Dampfdichte des *Lactids* bestimmt und dieselbe im Mittel gleich 4·81 gefunden. Hieraus ergiebt sich für das Lactid die verdoppelte Formel $C_6H_8O_4 = (C_3H_4O_2)_2$ (berechnete Dichte 4·96). Da das Lactid durch Absorption von trockenem Ammoniak in dasselbe *Lactamid* CH_3-CH(OH)-CO.NH_2 übergeht, welches auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyllactat entsteht (Schmelzpunkt 74°), so mufs man es als



eine ätherartige Verbindung



und nicht als einen Körper, der zugleich Säureanhydrid und Alkoholanhydrid ist :



betrachten; denn in letzterem Falle müfste es



durch Ammoniak in ein Diamid



oder das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 753.

entsprechende saure Ammoniaksalz



übergehen. Lactid schmilzt bei 121° (1) und siedet unter einem Druck von 757 mm bei 255° (uncorr.). Von Acetylchlorid wird es nicht angegriffen. Die Temperatur, bei welcher die Milchsäure bei trockener Destillation in das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$ (2) übergeht, giebt Henry zu 140° bis 150°, und diejenige, bei welcher dieses Anhydrid für sich allein erhitzt Lactid liefert, zu 200 bis 250° an.

A. Franchimont (3) empfiehlt zur Darstellung von *Malonsäure*, den erforderlichen Cyanessigsäureäther aus *Bromessigsäureäther* zu bereiten. Der letztere, durch einstündiges Erhitzen von Bromessigsäure (4) mit absolutem Alkohol im Wasserbade erhalten, wird einigemal mit Wasser gewaschen und in dem etwa 10 fachen Volum Alkohol gelöst, dann gepulvertes reines Cyankalium im Ueberschuſs zugegeben. Die Flüssigkeit kommt alsbald ins Sieden und der Geruch des Monobromessigäthers verschwindet nach kurzer Zeit. Man filtrirt dann vom Bromkalium ab, fügt Aetzkali zu, destillirt den Alkohol ab und kocht die wässerige Lösung so lange noch Ammoniak entweicht. Aus dem Rückstande gewinnt man die Malonsäure am besten durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether. Gleichzeitig entsteht bei diesem Verfahren etwas *Bernsteinsäure*. W. Petrieff (5)

(1) Wislicenus (Jahresber. f. 1873, 557) giebt 124·5° an. — (2) Vgl. Wislicenus, Jahresber. f. 1872, 501. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 216. — (4) Zur Darstellung derselben erhitzt man 8 Th. krystallisirte Essigsäure mit 4 Th. Brom eine Stunde im geschlossenen Rohr auf 150° und unterwirft das Product der *langsamen* Destillation. Bei 204° destillirt fast reine Monobromessigsäure in nahezu theoretischer Menge. — (5) In der S. 579 angeführten Abhandlung. Auch Petrieff benutzte zur Abscheidung der Malonsäure nicht das Bleisalz, sondern säuerte das Product der Einwirkung von Kalilauge mit Schwefelsäure schwach an, trocknete auf dem Wasserbade ein, fügte noch verdünnte Schwefelsäure hinzu und zog mehrmals mit Aether aus. Die Malonsäure mit Alkohol auszuziehen ist nicht vortheilhaft, weil sie sich sehr leicht ätherificirt.

stellte Malonsäure nach dem Verfahren von Kolbe und Müller (1) aus Monochloressigsäureäther dar. Aus 450 g des letzteren erhielt Er bis 250 g gereinigter, bei 132° schmelzender Malonsäure und 50 bis 60 g öliger Flüssigkeit, die entweder Cyanessigsäure oder Glycolsäure ist. Bernsteinsäure wurde *nicht* aufgefunden. J. van't Hoff (2) giebt an, aus Chloressigäther bei Berücksichtigung einiger (nicht genannter) Bedingungen Cyanessigsäure in fast quantitativer Menge erhalten zu haben. Malonsäure konnte aus derselben bis zu 80 Proc. der berechneten Menge gewonnen werden. Immer wurde die Ausbeute durch Bildung von Essigsäure, wahrscheinlich nach der Gleichung $CH_2(CO_2K)_2 + KOH = CH_3 . CO_2K + CO_3K_2$ verringert. Er hofft, durch Zersetzung der Cyanessigsäure durch Salzsäure ein noch besseres Resultat zu erzielen. Nach Osterland (3) läfst die Ausbeute an Malonsäure nach dem Verfahren von Kolbe und Müller viel zu wünschen übrig.

Wird nach J. van't Hoff (4) *Malonsäureäthyläther* mit einem Molekül Kali, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von *äthylmalons. Kali*. Man wäscht dasselbe mit trockenem Aether aus. Beim Erwärmen zerfällt es in Malonsäureäther und malons. Kali. Phosphorchlorid wirkt auf äthylmalons. Kali nach der Gleichung :



$$CO_2K . CH_2 . CO_2C_2H_5 + PCl_5 = POCl_3 + KCl + COCl . CH_2 . CO_2C_2H_5 .$$

Der gebildete *Chlormalonsäureäther*, welcher zwischen 170 und 180° übergeht, zersetzt sich mit Wasser wie ein Säurechlorid; die so entstehende Flüssigkeit giebt beim Erwärmen mit Kali Alkohol.

Malonsäuremethyläther $C_3H_2(CH_3)_2O_4$ erhielt C. Osterland (5) durch Behandlung von malons. Silber mit Methyljodid als leicht bewegliche ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 175 bis 180° und dem spec. Gew. 1·135 bei 22°. Er wird noch

(1) Jahresber. f. 1864, 318. — (2) In der unten angeführten Abhandlung. — (3) In der unten angeführten Abhandlung. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1571. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1286.

bei — 14° nicht fest, ist unlöslich in Wasser, durch welches er allmählich zersetzt wird, löslich in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte, auf Wasserstoff bezogen, wurde zu 66·79 gefunden (Theorie 66). Beim Digeriren mit Ammoniak löst sich der Aether auf und beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt *Malonamid* $C_3H_2(NH_2)_2O_2$, das sich beim Erkalten seiner heifsen wässerig-alkoholischen Lösung in silberglänzenden Nadeln ausscheidet. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser unter stets erneutem Zusatz von Ammoniak geht es in *malonamins. Ammonium* über.

W. Petrieff (1) machte Mittheilung über *Dibrom-* und *Dioxymalonsäure*. Brom wirkt auf eine wässerige Lösung von Malonsäure erst beim Erwärmen ein. Dabei entweicht etwas Bromwasserstoff und in grofser Menge ein farbloses Gas. Das Hauptproduct ist ein schweres neutrales Oel, während die wässerige Lösung nur wenig Dibrommalonsäure enthält. Aehnlich scheint Brom auf eine ätherische Lösung von Malonsäure einzuwirken, nur ist die Reaction energischer. In gröfserer Menge erhält man Dibrommalonsäure bei Anwendung von Chloroform. Man löst das Brom in der 10 bis 20 fachen Menge Chloroform und fügt die abgewogene Quantität Malonsäure auf einmal hinzu. Nach einigen Stunden ist die Entwickelung von Bromwasserstoff beendigt; die in der farblos gewordenen Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle von *Dibrommalonsäure* werden mit Chloroform gewaschen, neben Schwefelsäure und Kalilauge getrocknet und durch Behandlung mit Aether und Chloroform gereinigt. Sie entsprechen nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_3H_2Br_2O_4$, schmelzen bei 126 bis 128°, zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur und lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. In wässeriger Lösung wird die Säure beim Kochen nicht zersetzt, wohl aber ihre Salze unter Bildung von Brommetall. Das *Ammoniaksalz* bildet lange, nadelförmige, äufserst lösliche Krystalle. Das *Silbersalz* krystallisirt aus der wässeri-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 400.

gen Lösung in weifsen glänzenden Blättchen, die sich beim Erwärmen mit Explosion zersetzen unter Bildung von Bromsilber. Das *Barytsalz* ist in Wasser leicht löslich; erhitzt man seine Lösung zum Kochen, so wird sie trübe und sauer. Setzt man das Kochen unter beständigem Neutralisiren mit Barythydrat fort, so scheidet sich ein weifses krystallinisches bromfreies Salz aus, das sich nur wenig in heifsem Wasser löst und daraus in kurzen weifsen Nadeln krystallisirt, leicht dagegen in Säuren. Es ist diefs *dioxymalons. Baryum* $C_8H_2BaO_6$. Das entsprechende *Silbersalz* stellt einen flockigen Niederschlag dar, der sich in Salpetersäure und in Ammoniak löst und sich beim Erwärmen mit Explosion zersetzt. Auch das *Calciumsalz* ist ein amorpher weifser Niederschlag. Die aus dem Baryumsalz durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether dargestellte Säure krystallisirt aus ihrer syrupösen chlorwasserstoffhaltigen Lösung zuerst etwas schwierig. Aus Aether umkrystallisirt bildet sie schöne, strahlenförmig gruppirte Nadeln, die bei 96° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol uud Aether lösen.

C. Böttinger (1) hat Seine (2) Untersuchung der *Brenztraubensäure* ausführlich veröffentlicht. Die beim Erhitzen von Brenztraubensäure (3) mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Barythydrat entstehende, früher als Hydrouvitinsäure angesehene Säure, welche Böttinger *Uvinsäure* nennt, besitzt nicht die Formel $C_9H_{10}O_4$, sondern $C_7H_8O_3$. Zu ihrer Darstellung genügt es, Brenztraubensäure (40 bis 50 g) mit krystallisirtem Barythydrat (24 bis 30 g) 6 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zu kochen. Beim Erkalten der dunkelroth gewordenen

(1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 239. — (2) Jahresber. f. 1873, 561. — (3) Zur Darstellung derselben schmilzt Böttinger mehrere Pfunde Weinsäure in einer geräumigen eisernen Pfanne unter beständigem Umrühren, bis lebhaftes Steigen und Bräunen eintritt, läfst dann rasch erkalten, zerschlägt die hygroskopische Schmelze in kleine Brocken und unterwirft diese in einer Retorte mit weit abgesprengtem Halse der Destillation. Man erhält so 6 bis 10 Proc. Ausbeute. Die schon von früheren Beobachtern wahrgenommene partielle Zersetzung der Brenztraubensäure bei jeder neuen Destillation beruht, wie Er constatirte, auf der Bildung von Uvinsäure und Brenzweinsäure.

Flüssigkeit scheidet sich die Uvinsäure (7 Proc. der Brenztraubensäure) in kleinen verwirrten Nadeln aus. Das Filtrat enthält außer Essigsäure, die beim Destilliren mit Wasserdampf erhalten wird, als Hauptproduct der Reaction *Brenzweinsäure*; dieselbe geht nebst geringen Mengen zweier anderer Säuren, von denen nur nachgewiesen werden konnte, daſs sie weder Ameisensäure noch Acrylsäure sind, nach dem Ansäuren des Rückstandes mit Salzsäure und Schütteln mit Aether in den ätherischen Auszug über und ist mit der aus Propylencyanid (1) sowie aus Itaconsäure (2) entstehenden Brenzweinsäure identisch. Die *Uvinsäure* bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, glasglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 133° und Erstarrungspunkt 126°. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt in glatten rechtwinkeligen, treppenförmig an einander gereihten Prismen vom Schmelzp. 134°. *Uvins. Silber* $C_7H_7AgO_3$ fällt aus der mit Ammoniak oder Natronhydrat neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weiſser Niederschlag, der am Lichte schnell graugelb wird, sich jedoch beim Umkrystallisiren in beständigere kleine durchsichtige Prismen verwandelt. *Uvins. Baryum* $(C_7H_7O_3)_2Ba + 5\,H_2O$, aus der Säure durch Barythydrat und Kohlensäure dargestellt, bildet undeutliche Krystalldrusen. *Uvins. Calcium* $(C_7H_7O_3)_2Ca + 3\,H_2O$ (3) wurde aus der Säure vermittelst Kalkspath dargestellt und bildet strahlig vereinigte Nadeln. *Uvins. Zink* $(C_7H_7O_3)_2Zn + 4\,H_2O$ (3) ist in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem. Man neutralisirt daher die nur mäſsig erwärmte Säurelösung möglichst mit Zinkoxyd und läſst im Exsiccator stehen. Es scheidet sich dann zuerst etwas freie Säure und nach deren Entfernung das Zinksalz in groſsen runden Drusen aus. Mit salpeters. *Quecksilberoxydul* giebt Uvinsalzlösung einen weiſsen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Die Darstellung des Aethyläthers

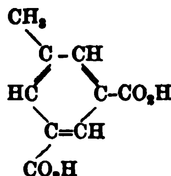
(1) Simpson, Jahresber. f. 1861, 657. — (2) Kekulé, Jahresber. f. 1862, 318. — (3) Der Wassergehalt des Calcium- und Zinksalzes ist im Original doppelt zu hoch angegeben.

gelang auf keine Weise. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure liefert die Uvinsäure Essigsäure und Kohlensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Kohlensäure. Durch schmelzendes Kali wird sie in *Benzoësäure* übergeführt :



$$C_7H_8O_3 - H_2O = C_7H_6O_2.$$

Von Zink und Salzsäure wird sie nicht angegriffen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, durch welche Böttinger für die aus der Brenztraubensäure entstehende Brenzweinsäure zu der Formel CH_3-CH(COOH)-CH_2-COOH, die auch der Simpson'schen Säure zukommt, für die Uvinsäure zu der Formel CH_3-C(COOH=CH-CH=CH-CHOH und für die Uvitinsäure zu der Formel :

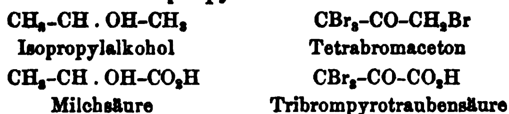


gelangt, die auch der mit der Uvitinsäure identischen Mesidinsäure (1) aus Mesitylen zukommt, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Wie Böttinger (2) später bemerkt, ist die Uvinsäure mit der *Pyrocitrarsäure* von Wislicenus und Stadnicki (3) identisch.

E. Grimaux (4) hat durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben der zweifach gebromten Säure von Wichelhaus (5) *Tribrompyrotraubensäure* erhalten. Zu ihrer Darstellung bringt man in einen Kolben mit aufsteigendem Kühler 1 Th. Pyrotraubensäure (Siedep. 150 bis 170°) und 1 Th. Wasser, erhitzt im Wasserbade und läfst langsam 4 Th. Brom zufliefsen. Der Kolbeninhalt verwandelt sich beim Er-

(1) Jahresber. f. 1868, 374. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 957. — (3) Jahresber. f. 1868, 538. — (4) Bull. soc. chim. [2] **21**, 390; Compt. rend. **78**, 974 und **79**, 526. — (5) Jahresber. f. 1868, 53.

kalten in eine Krystallmasse. Durch Abkühlen und Umrühren befördert man die Bildung *kleiner* Krystalle. Man befreit dieselben vermittelst der Pumpe von der, die gleichzeitig entstandene Dibrompyrotraubensäure enthaltenden Mutterlauge (1), mischt sie mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt einmal aus Wasser von 80° um. Die so erhaltene reine *Tribrompyrotraubensäure* bildet naphtalinähnliche Blättchen von der Formel $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O$, Schmelzp. 104°. Sie verliert ihr Krystallwasser weder an der Luft noch im Vacuum, auch nur zum kleinsten Theile bei mehrtägigem Erhitzen auf 50 bis 60° und erst bei 100° vollständig. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und in Aether. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sie sich schnell. Mit den Wasserdämpfen geht eine dichte, oberhalb 140° siedende Flüssigkeit über, welche Bromoform zu sein scheint. Gleichzeitig bildet sich Oxalsäure, Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und ein fester Körper, welcher ammoniakalische Silberlösung reducirt. Ammoniak und Bleiacetat zersetzen die Tribrompyrotraubensäure ebenfalls sehr leicht unter Bildung von Oxalsäure. Sie fällt in der Kälte Calciumsalze und giebt mit Silbernitrat alsbald einen Niederschlag von Bromsilber. Sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalisches Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. — Dieselbe Tribrompyrotraubensäure bildet sich bei der Einwirkung von *Brom* auf *Gährungsmilchsäure*. Diese Reaction zumal, welche der von Friedel (2) beobachteten Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol vollkommen analog ist :



CH_3-CH . OH-CH_3	CBr_3-CO-CH_2Br
Isopropylalkohol	Tetrabromaceton
CH_3-CH . OH-CO_2H	CBr_3-CO-CO_2H
Milchsäure	Tribrompyrotraubensäure

spricht für die Wichelhaus'sche Formel der Pyrotraubensäure und gegen die von Böttinger (3).

(1) Dieselbe krystallisirt oft erst nach langer Zeit. Die so erhaltene Dibrompyrotraubensäure ist mit der Säure von Wichelhaus identisch. — (2) Jahresber. f. 1865, 491. — (3) Jahresber. f. 1873, 562.

Erhitzt man, nach A. Pinner (1), *Dichlorallylen* $C_3H_2Cl_2$ 24 Stunden lang mit Wasser auf 180°, so löst es sich vollständig auf und das Wasser wird stark salzsäurehaltig. Setzt man nun salpeters. Silber im Ueberschufs hinzu, filtrirt vom Chlorsilber ab und neutralisirt vorsichtig, so fällt *acrylsaures Silber* $C_3H_3AgO_2$ als weifser Niederschlag, der aus heifsem Wasser in langen Nadeln krystallisirt.

Bei der Fortsetzung Seiner (2) Versuche über *Acrylsäure* ist es E. Linnemann (3) nun auch gelungen, die Reduction derselben zu *Propionsäure* bei *mittlerer Lufttemperatur* im Gegensatz zu der Angabe von Caspary und Tollens (4) auszuführen. Eine concentrirte Lösung von 5 g acryls. Natron wurde in eine ganz mit Zink gefüllte grofse Woulf'sche Flasche gebracht und mit dem 10 fachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure im Laufe von 25 Stunden in kleinen Antheilen dazu gegeben, so dafs stets eine schwache Gasentwickelung stattfand und die Temperatur nicht über 15° stieg. Dann wurde die flüchtige Säure so vollständig als möglich aus der Zinkvitriollösung abdestillirt, wiederum in das Natronsalz übergeführt und nochmals 25 Stunden lang der gleichen Behandlung unterworfen. Aus dem nach der zweiten Destillation dargestellten Natronsalz wurden durch Ausziehen mit kochendem absolutem Alkohol 1·3 g propions. Natron (geschmolzen) gewonnen, während unverändertes acryls. Natron in nur eben nachzuweisenden Spuren vorhanden war. Linnemann schliefst hieraus, dafs die von Tollens aus β-Dibrompropionsäure dargestellte Acrylsäure Propionsäure enthalten haben mufs, wodurch auch ihr niedriger Schmelzpunkt erklärlich werde; ebenso bedürfe das vermeintlich verschiedene Verhalten der α- und β-Dibrompropionsäure gegen nascirenden Wasserstoff einer erneuten Untersuchung.

R. Wagner und B. Tollens (5) haben die durch Zersetzung der *β-Dibrompropionsäure* mit alkoholischem Kali ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 66. — (2) Jahresber. f. 1873, 563. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 289; J. pr. Chem. [2] **10**, 157. — (4) Jahresber. f. 1873, 548; vgl. diesen Bericht S. 575, Anmerk. — (5) Ann. Chem. Pharm. **171**, 340.

stehende *β-Monobromacrylsäure* (1) genauer beschrieben. Die genannte Reaction geht ungleich leichter vor sich als bei der isomeren *α*-Dibrompropionsäure (s. S. 575); die Trennung und Reinigung des Bromacrylates von Bromkalium geschieht wie bei jener. Die jedesmal angewendete Quantität Dibrom*propionsäure* (2) betrug nicht über 40 g, da ein in gröfserem Mafsstab ausgeführter Versuch unter Bildung eines gallertartigen Körpers (3) mifslang, sie lieferte 27 bis 30 g *β*-Kaliumbromacrylat. Dieses bildet im Gegensatz zum isomeren *α*-Salz stets *rechtwinkelige* Blätter, auch wenn man durch Berührung des krystallisirenden Salzes mit einer Spur seines Isomeren auf die Form einzuwirken sucht. Es ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als Bromkalium löslich. Die freie *β-Monobromacrylsäure* $C_3H_3BrO_2$ wurde aufser in Prismen auch in oft 1 bis 1·5 Zoll grofsen quadratischen Tafeln erhalten. An einem feuchten dunklen Ort hält sie sich unverändert, geht aber bei längerem Aufbewahren am Licht unter Abgabe von Bromwasserstoff in einen braunschwarzen Syrup über und wird über Schwefelsäure schon im Dunkeln weifs und weich und hinterläfst dann beim Behandeln mit Wasser einen hierin und in Alkohol unlöslichen Körper (4). Das *Ammoniumsalz*, schöne Blättchen von der Formel *β*-$C_3H_2BrO_2 . NH_4$, wurde wie das entsprechende *α*-dibrompropionsaure Salz, das *Natriumsalz* *β*-$C_3H_2BrO_2 . Na + H_2O$ — aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzte Warzen — und die Salze der Erdalkalien aus der alkoholischen Säurelösung vermittelst der Carbonate dargestellt. Das *Calciumsalz* *β*-$(C_3H_2BrO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet seide-

(1) Jahresber. f. 1878, 548. — (2) Sie erhielten nach dem Verfahren von Caspary und Tollens (Jahresber. f. 1872, 500) die beste Ausbeute an Dibrompropionsäure — 119 g aus 178 g Dibrompropylalkohol —, wenn die Temperatur des Wasserbades längere Zeit bei 80 bis 40° blieb, dann allmählich stieg und sich 6 Stunden bei 100° hielt. Die reine Säure krystallisirt stets in *rhombischen Täfelchen* (deren stumpfer Winkel = 112 bis 118°); solche, die Spuren von Oxalsäure enthält, in compacteren Gestalten. — (3) Dieser Bericht S. 590. — (4) Dieser Bericht S. 591.

glänzende verfilzte Nadeln, das *Baryumsalz* β-$(C_3H_4BrO_3)_2Ba$ + $4H_2O$ nadelförmige, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehende Krystalle. Das *Strontiumsalz* war schwierig zu erhalten. Das *Silbersalz* wird aus dem Kaliumsalz durch concentrirte Silberlösung gefällt und ist wasserfrei; ebenso das *Bleisalz* (aus mikroskopischen Täfelchen zusammengesetzte Blätter) und das *Zinksalz* (mikroskopische, oft kreuzförmig verwachsene Täfelchen), welche durch Absättigen einer warmen Lösung der Säure in Alkohol mit Bleioxydhydrat resp. Zinkweifs dargestellt wurden. Der *Aethyläther* $C_3H_4BrO_3 . C_2H_5$ entsteht beim 2½ stündigen Erhitzen des Silbersalzes (nicht des Kaliumsalzes) mit überschüssigem Aethylbromid auf 100° und siedet bei etwa 155 bis 158·5°. Eine weitere Reinigung durch Destillation mufste unterbleiben, da er sich hierbei unter Abspaltung von Aethylbromid in einen weifsen festen Körper (1) umwandelt.

A. Pinner (2) hat die Reduction der *Trichlormilchsäure* (3) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Unterwirft man die freie Säure der Einwirkung von Zinkstaub und Wasser oder Zink und Salzsäure, so gelingt es nicht, das entstandene Product aus dem Reactionsgemisch zu isoliren. Der schön krystallisirende Trichlormilchsäureäther verwandelt sich aber in Berührung mit Zink und Salzsäure alsbald in ein Oel, das nach dem Fractioniren bei 145 bis 146° siedet und *Monochloracrylsäureäther* darstellt. Die Reduction ist daher von Wasserabspaltung begleitet :



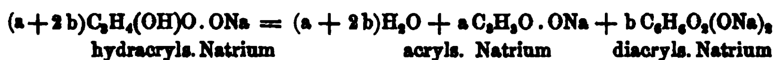
$$CCl_3 . CH(OH) . CO_2 . C_2H_5 + 2H_2 = CHCl{=}CH{-}CO_2 . C_2H_5 + 2HCl + H_2O.$$

Der Monochloracrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, von einem an den der Allylverbindungen erinnernden Geruch und etwas angreifender Wirkung auf die Schleimhäute. Er tauscht sein Chlor sehr leicht gegen Hydroxyl aus. So löst er sich beim Kochen mit Barythydrat allmählich auf und liefert neben Chlorbaryum das Baryumsalz einer *Acryl-*

(1) Dieser Bericht S. 591. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 250. — (3) Jahresber. f. 1872, 504.

milchsäure, deren *Silbersalz,* aus dem Baryumsalz dargestellt, der Formel $C_3H_5AgO_3$ entspricht. Dasselbe bildet einen weifsen, am Lichte sich schnell schwärzenden, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag. Die freie Säure wurde durch genaues Ausfällen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, Abdampfen des Filtrates und Stehen über Schwefelsäure als ein dicker Syrup erhalten, der Neigung zur Krystallisation zeigte. — Durch Behandlung des Chloracrylsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak erhält man das in feinen Nadeln krystallisirende Alanin $CH(NH_2)=CH\text{-}CO_2H$.

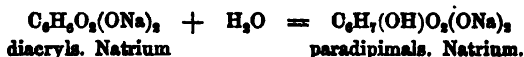
Durch Erhitzen von *hydracryls. Natrium* hatte J. Wislicenus (1) ein als *paracryls. Natrium* bezeichnetes Salz erhalten, welches gleiche Zusammensetzung mit dem acryls. Natrium zeigte und sich mit Wasser stark erwärmte, indem die Natriumsalze mehrerer Säuren entstanden. Er (2) betrachtet dasselbe jetzt als das mit acryls. Natrium gemischte Natriumsalz einer *Diacrylsäure* $C_6H_6O_2(OH)_2$, welches beim Erhitzen des hydracryls. Natriums unter Wasserverlust und neben Acrylsäure nach der Gleichung :



$$(a + 2b)C_2H_4(OH)O.ONa = (a + 2b)H_2O + aC_3H_3O.ONa + bC_6H_6O_2(ONa)_2$$

hydracryls. Natrium — acryls. Natrium — diacryls. Natrium

entsteht und beim Behandeln mit Wasser in *paradipimals. Natrium* übergeht :



$$C_6H_6O_2(ONa)_2 + H_2O = C_6H_7(OH)O_2(ONa)_2$$

diacryls. Natrium — paradipimals. Natrium.

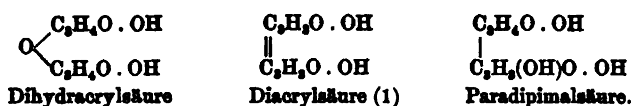
Die durch Uebergiefsen des sog. paracryls. Natriums mit Wasser erhaltene Lösung enthält also nur acrylsaures und paradipimals. Natrium. Versetzt man sie mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols, so fällt das letztere als zäher Syrup aus, während das acryls. Natrium in der Lösung bleibt und daraus mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen Natriumacrylats gewonnen werden kann. Die syrupöse Fällung erhärtet nach mehrmaligem Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol unter absolutem Alkohol

(1) Jahresber. f. 1870, 653. — (2) Ann. Chem. 174, 285.

so weit, dafs sie gepulvert werden kann. Das auf diese Art oder durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhaltene *paradipimals. Natrium* $C_6H_8Na_2O_5 + H_2O$ löst sich in äufserst wenig Wasser und ist sehr zerfliefslich. Es verliert sein Wasser bei 110°, ohne dabei seine Löslichkeit und Zerfliefslichkeit einzubüfsen. Das wasserhaltige Salz ist isomer (polymer) mit Natriumhydracrylat, das wasserfreie mit *Natriumdihydracrylat* (1), von dem es sich in jeder Beziehung unterscheidet. Letzteres ist krystallinisch, nimmt kein Krystallwasser auf, löst sich in starkem heifsem Alkohol ziemlich reichlich und zerfliefst an feuchter Luft nicht. Ihr verschiedenes Verhalten gegen Metallsalze und gegen Jodwasserstoff, durch welchen Paradipimalsäure in *Paradipinsäure* (s. weiter unten) übergeführt wird, ist schon früher (1) besprochen. Die folgenden Salze der Paradipimalsäure wurden aus dem Natriumsalz durch Wechselzersetzung dargestellt. Das *Baryumsalz* $C_6H_8BaO_5$ bildet einen Anfangs klebrigen, aber bald erhärtenden, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Das *Kupfersalz* $C_6H_8CuO_5 + H_2O$ bildet blaugrüne, compacte, leicht pulverisirbare Stücke und wird bei 110° wasserfrei. Das *Bleisalz* fällt durch Bleiacetat als flockiger Niederschlag, der sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löst. Es schmilzt in kochendem Wasser *nicht* und läfst sich auch aus Bleiacetatlösung nicht umkrystallisiren, wodurch es sich wesentlich von dem Bleisalze der isomeren, von Gal und J. Gay-Lussac (2) aus Monobromadipinsäure dargestellten Adipoäpfelsäure unterscheidet. Das im Vacuum getrocknete Salz entspricht der Formel $C_6H_8PbO_5$. Die freie Paradipimalsäure wurde aus dem Blei- oder Kupfersalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eintrocknen des Filtrats als gummiartige, an feuchter Luft zerfliefsliche Masse erhalten. Ihre Zusammensetzung ist höchst wahrscheinlich $C_6H_{10}O_5$. — Wie schon früher (am mehrfach angegebenen Orte) erwähnt wurde, entsteht Paradipimalsäure auch als Nebenproduct bei der

(1) Jahresber. f. 1870, 652, 658. — (2) Daselbst, 677.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Glycerinjodpropionsäure. Das Natrium- und Kupfersalz der so erhaltenen Säure ist mit dem oben beschriebenen identisch. Die Gegenwart von Wasser bei dieser Reaction veranlaſst hier ferner noch die Entstehung von Dihydracrylsäure aus nascirenden Acrylsäuregruppen, so daſs man diese in der Dihydracrylsäure als durch Sauerstoff verbunden anzusehen hat, während sie in der Diacrylsäure und Paradipimalsäure (wie die Zersetzung derselben durch Jodwasserstoff beweist) durch Kohlenstoffbindung verkettet sind :



Die Salze der *Diacrylsäure* sind, da sie mit groſser Begierde Wasser aufnehmen und wieder in paradipimals. Salze übergehen, natürlich nicht anders rein darzustellen, als durch Erhitzen der letzteren bis zur Gewichtsconstanz. Ein bei 110° getrocknetes paradipimals. Salz verliert bei 150 bis 160° nicht an Gewicht; dagegen tritt bei 200 bis 250° wieder Abgabe von Wasser und Bildung von Diacrylat ein. *Natriumdiacrylat* $C_6H_6Na_2O_4$ bildet eine amorphe zerflieſsliche Masse, die sich beim Anhauchen merklich erwärmt und genau so viel (bei 110° noch nicht entweichendes) Wasser aufnimmt, als der Bildung von Paradipimalat entspricht. *Baryumdiacrylat* $C_6H_6BaO_4$ wurde aus dem Paradipimalat, *Calciumdiacrylat* $C_6H_6CaO_4$ direct aus Calciumhydracrylat durch Erhitzen auf 220°, Ausziehen des entstandenen Acrylats mit Wasser und nochmaliges Erhitzen des Rückstandes auf 220° dargestellt. — Paradipimalsäure geht durch Erhitzen ihrer syrupförmigen Lösung mit dem sechsfachen Volum bei 10° gesättigter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 170° in *Paradipinsäure* über. Das *Zinksalz* derselben entspricht nach dem Trocknen im Exsiccator der Formel $C_6H_8ZnO_4 + 3H_2O$; es wird bei 110° wasserfrei. Die Paradipinsäure ist von

(1) Diese, hier der Kürze halber gewählte Formel soll nichts über die nähere Bindungsform der beiden Acrylsäuregruppen aussagen.

der Adipinsäure verschieden, aber vielleicht identisch mit der neben letzterer bei der Behandlung von Glycerinjodpropionsäure mit Silber (1) entstehenden Säure. Die Reduction der Paradipimalsäure zu Paradipinsäure entspricht vollkommen der der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure, so dafs diese Säuren zu einander in derselben Beziehung stehen. Der Diacrylsäure correspondirt dann in der Bernsteinsäurereihe die Fumar- und Maleïnsäure, welche jedoch so wenig wie die homologen Citra-, Ita- und Mesaconsäure im Stande sind, sich direct mit Wasser zu vereinigen. Diefs vermag nur die Paraconsäure, welche jedoch einbasisch ist und sich ihrer ganzen Natur nach, ähnlich der Terebinsäure, als Lactidsäure charakterisirt (2). Betreffs der weiteren theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Mit dem Namen *Acrylcolloïde* bezeichnen R. Wagner und B. Tollens (3) eigenthümliche gallertartige Stoffe, welchen Sie bei der Bearbeitung der β-Dibrompropionsäure und β-Bromacrylsäure wiederholt begegneten und die auch schon von Münder und Tollens (4) bei der Darstellung des β-dibrompropions. Kaliums und Baryums beobachtet sind. Es sind in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, nach hinlänglichem (bis 14 tägigem) Auswaschen brom- und aschenfreie Körper von der Formel $C_3H_4O_2$, die durch Kalilauge gelb gefärbt, durch Säuren, Brom u. s. w. aber nicht verändert werden. Nach gewissen Verschiedenheiten im Aeufseren und dem Verhalten gegen Ammoniak unterscheiden Wagner und Tollens: 1) *α-Acrylcolloïd*, aus β-Dibrompropionsäure und alkoholischer Kalilösung bei zu heftiger Einwirkung entstehend (5) und schon von Münder und Tollens erhalten. Eine nach dem Auswaschen äufserst lockere Gallerte, die getrocknet einen ganz geringen Raum einnimmt und durch Mineralsäuren in weifsen Flocken gefällt wird. Löst sich in Ammoniak fast völlig, Salzsäure bewirkt in der optisch inactiven Lösung *keinen* Niederschlag.

(1) Wislicenus, Jahresber. f. 1869, 542. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 585. — (3) Ann. Chem. Pharm. **171**, 355. — (4) Jahresber. f. 1873, 547. — (5) Dieser Bericht S. 585 bei der daselbst erwähnten mifsglückten Darstellung.

2) *β-Acrylcolloïd*, durch spontane Zersetzung der β-Monobromacrylsäure (1) erhalten, bildet keine glasige (wie α-), sondern eine unregelmäfsig zusammengeballte poröse Masse. Löst sich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in Flocken gefällt. 3) *γ-Acrylcolloïd* ist im Aeufseren dem β-Acrylcolloïd sehr ähnlich und wurde bei der Darstellung des β-Bromacrylsäureäthers beobachtet. Es wird durch concentrirtes Ammoniak gelb gefärbt und schwillt darin nach längerer Zeit zu einer weifsen schleimigen Masse auf, die sich nicht in Wasser löst. — Diese Acrylcolloïde, welche im Allgemeinen aus Bromacrylsäure $C_3H_3BrO_2$ durch Bromwasserstoffabspaltung entstehen, weshalb man ihre Formel $C_3H_2O_2 + H_2O$ schreiben dürfte, schliefsen sich an ähnliche Umwandlungsproducte (2) anderer Allyl- und Acrylverbindungen und besonders an die von Claus (3) aus Dichlorhydrin und Ammoniak erhaltenen gelatinösen Körper an. Sie stehen vielleicht zu gewissen Pflanzenstoffen (Pflanzenschleim u. s. w.) in naher Beziehung.

A. Tupoleff (4) fand, dafs sich beim Erwärmen von Brom mit Buttersäure neben *Monobrombuttersäure* stets etwas Dibrombuttersäure bildet, weshalb es zweckmäfsig ist, diesem Umstande durch einen kleinen Ueberschufs von Brom ($1^1/_4$ Mol. auf 1 Mol. Buttersäure) Rechnung zu tragen. Die Menge der sich bildenden dibromirten Säure ist aber nicht allein, wie Schneider (5) behauptet, von der Temperatur, sondern auch von der Dauer der Erwärmung abhängig. Erwärmt man (bei 140 bis 150°) so lange, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen, so entsteht nur sehr wenig Dibrombuttersäure; viel dagegen, wenn das Erwärmen bis zur Gelbfärbung fortgesetzt wird. Auf Grund der Angabe von Hell (6) über den Siedepunkt des *Brombuttersäureäthers* analysirte Tupoleff verschiedene innerhalb 171 und 175° (corr. 175 bis 178°) aufgefangene Fractionen, fand aber keine merklichen Unterschiede.

(1) Dieser Bericht S. 585. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 548. — (3) Daselbst, 688. — (4) Ann. Chem. Pharm. 171, 248. — (5) Jahresber. f. 1861, 456. — (6) Jahresber. f. 1873, 576; vgl. auch diesen Bericht S. 597.

Nach Seinen gesammten Beobachtungen glaubt Er 174° (corr. 178°) für den Siedepunkt des Aethers halten zu dürfen.

Monobromisobuttersäureäthyläther bildet nach C. Hell und A. Wittekind (1) eine farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und scharfem brennendem Geschmack. Er siedet unter 739·9 mm Druck bei 158 bis 159° und hat bei 0° das spec. Gew. 1·328, bei 19·5° : 1·300, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

A. Steiner (2) erhielt durch Erhitzen gleicher Mol. Chlorkohlensäureäther, Bromessigsäure und Silberstaub in zugeschmolzenem Rohr auf 130° *Bernsteinsäure*. Der Chlorkohlensäureäther nimmt nicht an der nach der Gleichung :



$$2\,CH_2Br\text{-}CO_2H + Ag_2 = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2\,AgBr$$

verlaufenden Reaction Theil, sondern zerfällt in Kohlensäure und Aethylchlorid. Als Nebenproduct entsteht eine bromhaltige, übelriechende Flüssigkeit.

E. Bourgoin (3) hat die *Löslichkeit der Bernsteinsäure* bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (4) und graphisch dargestellt. 100 Thl. Wasser lösen :

bei 0°	2·88	Th.	Bernsteinsäure	bei 40·5°	15·87	Th.	Bernsteinsäure
„ 8·5°	4·22	„	„	„ 48°	20·28	„	„
„ 14·5°	5·14	„	„	„ 78°	60·78	„	„
„ 27°	8·44	„	„	„ 100°	120·86	„	„
„ 35·5°	12·29	„	„				

A. Saytzeff (5) hat Seine Untersuchung über die Reduction des *Succinylchlorids* ausführlich mitgetheilt. Der früher (6) gegebene Bericht ist danach nur in einigen Punkten zu vervollständigen. Die bei der Reduction angewendete Methode war die bereits (7) beschriebene, nur mufs in diesem Falle der Eisessig vor der Zumischung des Succinylchlorids mit Aether

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 320. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 184. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 110; Ann. chim. phys. [5] 1, 569; Compt. rend. 78, 195. — (4) Die gelösten Quantitäten wurden acidimetrisch bestimmt, mit Ausnahme der beiden letzten Fälle. — (5) Ann. Chem. Pharm. 171, 248. — (6) Jahresber. f. 1873, 475. — (7) Jahresber. f. 1870, 426.

verdünnt werden, weil sonst sofort eine Reaction zwischen den beiden ersteren eintritt. Das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf diese Mischung, welches früher (1) für Essigsäurebutylenglycoläther gehalten war, liefs sich durch Behandlung mit Wasser in Bernsteinsäureäthyläther und den in Wasser löslichen *Bernsteinsäurealdehyd* zerlegen. Die verschiedenen Reactionen, durch welche die Natur des letzteren festgestellt wurde, sind alle nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt, verliefen aber, wie die Wägung der erhaltenen Producte bewies, meistens glatt. In Betreff der einzelnen ist nur zu erwähnen, dafs durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf den Aldehyd nicht das Chlorid $CHCl_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$, sondern wahrscheinlich Dichlorbuttersäurealdehyd $CHCl_2 . CH_2 . CH_2 . COH$ oder dessen Hydrat (+ $^1/_2$ Mol. H_2O) entsteht (2). Die *normale Oxybuttersäure* wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° nicht verändert, verhält sich also ebenso, wie nach Wislicenus (3) die Aethylenmilchsäure. Auch der Bernsteinsäurealdehyd zeigt dasselbe Verhalten.

Im weiteren Verfolg Seiner (4) Untersuchung ist E. Bourgoin (5) die Darstellung der *Tribrombernsteinsäure* gelungen. Man erreicht diesen Zweck durch Vergröfserung des Wasserzusatzes. Erhitzt man z. B. 7·7 g Dibrombernsteinsäure mit 3 cbcm Brom und 30 g Wasser 21 Stunden lang auf 102 bis 103°, so besteht der Röhreninhalt aus einem festen Product, welches an schwachen erwärmten Alkohol variable Mengen von unveränderter Dibrombernsteinsäure abgiebt, während *Tetrabromäthan* (6) zurückbleibt, und aus einer Flüssigkeit, welche *Tribrombernsteinsäure* und *Dibrommaleïnsäure* enthält: erstere scheidet sich nach schwachem Concentriren aus und wird von

(1) Jahresber. f. 1871, 417. — (2) Die für Cl und Wasserstoff in dem bei 225 bis 230° siedenden Product erhaltenen Zahlen stimmen zu keiner von beiden Formeln. — (3) Jahresber. f. 1871, 563. — (4) Jahresber. f. 1873, 567. — (5) Bull. soc. chim. [2] **21**, 404; Ann. chim. phys. [5] **2**, 227; Compt. rend. **78**, 1141. — (6) Dasselbe bildet im reinen Zustande schöne Prismen vom Schmelzp. 54·5°.

noch beigemischter Dibrommaleïnsäure befreit, indem man sie einige Zeit auf 120° erwärmt. Versucht man, durch längeres und höheres Erhitzen alle Dibrombernsteinsäure in Reaction zu ziehen, so erhält man nur Zersetzungsproducte, d. h. Dibrommaleïnsäure und Tetrabromäthan. Weitere Vermehrung der Wassermenge gestattet zwar die Anwendung einer niedrigeren Temperatur, führt aber zu einer noch geringeren Ausbeute. Die *Tribrombernsteinsäure* $C_4H_3Br_3O_4$ bildet dünne, nicht hygroskopische Krystallblätter, die sich in Wasser leichter als die zweifach gebromte Säure lösen (100 Thl. Wasser von 17° lösen 2·04 Thl. Dibrom- und 7·68 Thl. Tribrombernsteinsäure). Bei niederer Temperatur scheidet sie sich mit 2 Mol. Wasser aus. Sie löst sich in Alkohol, wird aber sehr leicht ätherificirt; Aether löst die Säure leicht und hinterläfst sie beim Verdampfen in feinen Krystallen. Sie schmilzt noch nicht bei 180° und verflüchtigt sich unter Zersetzung gegen 200°. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und geben mit Silbernitrat einen in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag; beim Erhitzen verpufft derselbe nicht. Wird Tribrombernsteinsäure mit Wasser über 100° erhitzt, so zerfällt sie in Bromwasserstoff und eine Säure, welche alle Eigenschaften der *Dibrommaleïnsäure* $C_4H_2Br_2O_4$ Kekulé's (1) besitzt: $C_4H_3Br_3O_4 = HBr + C_4H_2Br_2O_4$. Bei der Einwirkung von Brom liefert diese Kohlensäure und Tetrabromäthan : $C_4H_2Br_2O_4 + Br_2 = 2CO_2 + C_2H_2Br_4$. Dadurch erklärt sich das Auftreten von Dibrommaleïnsäure und von Tetrabromäthan bei der Darstellung der Tri- und auch der Dibrombernsteinsäure.

Die *Constitution der Crotonsäuren* ist der Gegenstand zweier Untersuchungen gewesen. W. Hemilian (2) studirte die aus der festen, bei 71° schmelzenden Crotonsäure, welche aus β-Oxybuttersäure nach Wislicenus (3) dargestellt war, durch Ad-

(1) Jahresber. f. 1864, 375. — (2) Ann. Chem. 174, 322; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 297 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1869, 535. Es ist nicht nöthig, freie β-Oxybuttersäure anzuwenden, sondern es wird deren Natronsalz

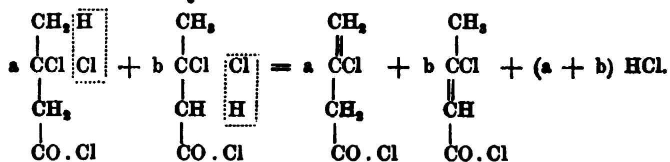
dition von Jod- und Bromwasserstoff entstehenden Jod- und Brombuttersäuren. In beiden Fällen wird ein Gemisch zweier substituirter Säuren erhalten. Erwärmt man Crotonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten grofse, in Wasser unlösliche, rhombische Krystalle von *Jodbuttersäure* absetzen. Diese wurden mit wässeriger Kalilösung unter zeitweisem Zusatz von Aetzkali so lange gekocht, bis die Flüssigkeit alkalisch blieb, und die entstandene Oxysäure in das Zinksalz übergeführt. Auf successiven Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung desselben schieden sich mehrere Krystallisationen von *α-oxybutters. Zink* $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2 H_2O$ aus, während die letzte Mutterlauge zu einem amorphen Firnifs eintrocknete, welcher bei 120° der Formel des *β-oxybutters. Zinks* $(C_4H_7O_3)_2Zn$ entsprach. Das auf analoge Art erhaltene Gemisch von *Brombuttersäuren* führte Hemilian nach Seinem (1) Verfahren in Sulfosäuren über. Die Trennung derselben geschah in der Form der Baryumsalze durch fractionirte Krystallisation und partielle Fällung mit Alkohol. Die aus dem *α-sulfobutters. Baryum* $C_4H_6SO_5Ba + 2 H_2O$ abgeschiedene Säure (2) wurde noch durch Ueberführung in das *Calciumsalz* $C_4H_6SO_5Ca + 2 H_2O$ identificirt. Das *β-sulfobutters. Baryum* (2) entsprach, da es nicht ganz rein erhalten werden konnte, nur annähernd der Formel $C_4H_6SO_5Ba + H_2O$. Das gleichzeitige Entstehen der Säuren der α-Reihe CH_3-CH_2-CHR-COOH und der β-Reihe CH_3-CHR-CH_2-COOH aus der festen Crotonsäure aus β-Oxybuttersäure beweist für diese die von Kekulé (3) aufgestellte Structurformel CH_3-CH=CH-COOH, da eine Säure von der Formel CH_2=CH-CH_2-COOH nur β- und γ-(CH_2R-CH_2-CH_2-COOH), dagegen keine α-Derivate liefern kann. Dieselbe Formel besitzt auch die Crotonsäure aus Allylcyanid, sowie aus Croton-

direct mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es geht dann zuerst eine wässerige Lösung von Crotonsäure, später die reine Säure über. — (1) Jahresber. f. 1873, 648. — (2) Daselbst, 655. — (3) In der Jahresber. f. 1869, 506 besprochenen Abhandlung.

aldehyd, da beide nach den Untersuchungen von Kekulé (1) mit jener identisch sind. Die von Geuther (2) erhaltene und als Quartenyl- oder *Isocrotonsäure* bezeichnete flüssige, bei 172° siedende Crotonsäure müfste demnach die zweite Formel $CH_2=CH-CH_2-COOH$ besitzen, womit jedoch ihr Verhalten beim Schmelzen mit Kalihydrat in Widerspruch steht, denn hiebei entsteht wie aus der festen Crotonsäure nur Essigsäure. Hemilian fand nun die einfache Erklärung dieses Widerspruchs darin, dafs die flüssige Crotonsäure durch Einwirkung der Wärme in die feste Modification übergeht. Partiell erfolgt diese Umwandlung bei jeder Destillation, vollkommen bei vierstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170 bis 180°. Man mufs hier also dieselbe Verschiebung der Wasserstoffatome annehmen, wie sie von Kekulé und Rinne (3) für den Uebergang des Allyljodids in Allylcyanid nachgewiesen ist. Ein experimenteller Beweis für die Constitution der Isocrotonsäure wird bei ihrer leichten Veränderlichkeit kaum zu ermöglichen sein, wenigstens führte ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat in der Kälte ebenfalls zu Essigsäure, neben welcher noch Kohlensäure und Oxalsäure, aber nicht Malonsäure und Propionsäure nachgewiesen wurden. — Für die gleichzeitige Bildung der beiden isomeren Chlorcrotonsäuren Geuther's oder vielmehr ihrer Chlorüre giebt Hemilian die leicht verständlichen Gleichungen :



$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2\,PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + C_2H_5Cl + 2\,POCl_3;$$



C. Hell und E. Lauber (4) suchten die Synthese der festen *Crotonsäure* von *α-Monobrombuttersäureäther* (5) ausgehend

(1) Jahresber. f. 1870, 663. — (2) Jahresber. f. 1871, 575. — (3) Jahresber. f. 1873, 326. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 560. — (5) Hell

zu verwirklichen. In der That wurde durch Eintropfen dieses bei 172° siedenden Aethers in eine noch warme alkoholische Kalilösung eine Crotonsäure erhalten, deren bei 175 bis 185° übergehender Antheil nach wiederholtem Fractioniren bei 180 bis 182° siedete und in der Kälte erstarrte. Die abgepreſsten Krystalle schmolzen, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, bei 72° (1), das Bleisalz krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in den von Claus (2) beschriebenen glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, beim Erkalten der heiſsen Lösung dagegen in Blättchen. Die Entstehung aus α-Brombuttersäure ist ein neuer Beweis für die Formel CH_3-CH=CH-COOH der festen Crotonsäure; neben derselben bildet sich in geringerer Menge eine nicht erstarrende, bei etwa 212 bis 220° siedende ölige Flüssigkeit, welche α-Aethyloxybuttersäure $CH_3 . CH_2 . CH(OC_2H_5) . COOH$ zu sein scheint.

A. Vogel (3) fand in käuflicher *Weinsäure* 0·06 Proc., in *Traubensäure* 0·2 Proc. Aschengehalt. Vor einer langen Reihe von Jahren waren die betreffenden Zahlen 0·6 und 1·5 Proc., so daſs das Verhältniſs anscheinend dasselbe geblieben, der absolute Gehalt aber in Folge der vervollkommneten Fabrikation gesunken ist.

A. Werigo und Tanatar (4) sind bei der Fortsetzung der von Werigo, Okulitsch und Werner (5) angefangenen Untersuchung über die *Chloranhydride der Glycerinsäure* zu dem

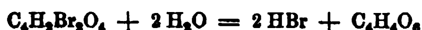
knüpft mit Bezugnahme auf die Angaben Tupoleff's (dieser Bericht S. 591) über den Siedepunkt des genannten Aethers hieran Bemerkungen über die Genauigkeit thermometrischer Angaben, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. — (1) Wurde „die rohe oder auch die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure bloſs durch Pressen zwischen Papier getrocknet", so schmolz sie constant bei 60°. Da es nicht ganz klar ist, ob Hell und Lauber unter „roher" Säure die noch nicht fractionirte verstehen, so bleibt die Zulässigkeit einer nahe liegenden Erklärung (vgl. den vorstehenden Artikel, Isocrotonsäure) für dieſs abweichende Verhalten vorläufig fraglich. — (2) Jahresber. f. 1864, 337. — (3) N. Rep. Pharm. **22**, 728. — (4) Ann. Chem. **174**, 367. — (5) Jahresber. f. 1873, 550.

Resultat gekommen, dafs, wie schon vermuthet, die *β-Chlorpropionsäure* von Wichelhaus (1) und deren Aether nicht existiren. Wichelhaus (2) giebt an, aus der β-Chlorpropionsäure Bernsteinsäure erhalten zu haben. Um nun dem Einwande zu begegnen, dafs neben der aus Dichlorpropionsäure entstehenden Chloracrylsäure (3) doch noch eine β-Chlorpropionsäure in den aus Glycerinsäure mittelst Phosphorchlorid erhaltenen Producten existire, die sich in ihren Eigenschaften so nahe an die Chloracrylsäure anschliefse, dafs sie erst durch die Einführung der Carboxylgruppe unterschieden werden könne, haben Werigo und Tanatar sowohl reinen Dichlorpropionsäureäther, als auch die bei 150° siedenden ätherischen Producte der genannten Reaction unterworfen. Beide Substanzen verhielten sich in mehreren Versuchen, deren jeder mit mindestens 50 g angestellt wurde, vollständig gleich. In dem durch Behandeln mit wässeriger oder schwach alkoholischer Cyankaliumlösung und darauf folgendes Kochen mit Aetzkali erhaltenen Product konnte nur *Fumarsäure* und *optisch-inactive Aepfelsäure* aufgefunden werden, aber keine Bernsteinsäure. Die Fumarsäure wurde durch Vergleichung mit aus Aepfelsäure dargestellter Fumarsäure und durch Analyse des Silbersalzes, die Aepfelsäure durch Vergleichung mit inactiver Aepfelsäure, die aus gewöhnlicher nach Pasteur (4) bereitet war und durch Analyse des Blei- und Silbersalzes identificirt. Die Alkalisalze der letzteren Säure sind leicht löslich, krystallisiren schwer und werden durch Alkohol als amorphe flockige Niederschläge gefällt; ebenso das Kupfer- und Nickelsalz. Die wässerige Lösung des Zinksalzes trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Abkühlen wieder klar. Die Blei-, Silber- und Quecksilbersalze sind fast unlöslich in Wasser, die beiden letzten werden dadurch leicht zersetzt.

Im Gegensatz zur Monobrommaleïnsäure (5) ist nach E. Bourgoin (6) die *Dibrommaleïnsäure* (7) sehr beständig.

(1) Jahresber. f. 1867, 399. — (2) Daselbst, 461. — (3) Jahresber. f. 1873, 550. — (4) Jahresber. f. 1851, 391. — (5) Bourgoin, Jahresber. f. 1873, 571. — (6) Bull. soc. chim. [2] 22, 443; Compt. rend. 79, 1058. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 593.

Sie kann ohne Veränderung destillirt oder anhaltend mit feuchtem Silberoxyd gekocht werden. Ebenso wird ihr Silbersalz selbst bei 120° von Wasser nicht verändert. Erhitzt man jedoch die Säure oder das Silbersalz mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150°, so geht sie nach der Gleichung :



$$C_4H_2Br_2O_4 + 2\,H_2O = 2\,HBr + C_4H_4O_6$$

in *Dioxymaleïnsäure* über. Bei Anwendung des Silbersalzes erhält man nach dem Neutralisiren der vom Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat einen weifsen Niederschlag von *dioxymaleïns. Silber* $C_4H_2Ag_2O_6$, der sich in Ammoniak, in Salpetersäure und auch in viel Essigsäure löst und beim Erhitzen ohne Detonation zersetzt. Die aus demselben vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure bildet farblose Krystalle von sehr saurem, weinsäureähnlichem Geschmack, löslich in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Die Dioxymaleïnsäure steht zur Weinsäure in derselben Beziehung, wie die Oxymaleïnsäure (1) zur Aepfelsäure und die Maleïnsäure zur Bernsteinsäure.

Der genaueren Beschreibung der Darstellung der *Trimethylessigsäure* (2) hat A. Butlerow (3) nunmehr die ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Salze und sonstigen Derivate folgen lassen. Die hiernach sich ergebende Identität der Trimethylessigsäure mit Friedel und Silva's (4) *Pivalinsäure* wurde noch weiter durch directe Vergleichung mit der aus Pinakolin durch Oxydation erhaltenen Säure bestätigt. Die reine Trimethylessigsäure siedet unter dem Normaldruck von 760 mm bei 163·7 bis 163·8° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und schmilzt bei 35·3 bis 35·5°. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten vollständig, scheidet jedoch zuvor in ihrem Innern eine grofse Menge von Gas-(Luft-?)bläschen aus. Später tritt noch

(1) Bourgoin, Jahresber. f. 1873, 571. — (2) Jahresber. f. 1873, 573. — (3) Ann. Chem. 173, 355; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 728 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1873, 575.

eine weitere Veränderung ein, indem sich in der halbdurchsichtigen Masse hier und da weifse Punkte bilden, die sich rasch vermehren und die Durchsichtigkeit der Masse noch vermindern. Kühlt man die Säure bis gegen 0° ab, so wird sie vollständig weifs und undurchsichtig und scheint nun aus seideartigen Nadeln zu bestehen; nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nimmt sie wieder ihren ursprünglichen Zustand an. In beiden Formen ist die Säure nach Versuchen von Eroféew ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, also regulär krystallisirt; dasselbe giebt Friedel von Seiner Säure an. Das spec. Gewicht der Trimethylessigsäure bei + 50° ist 0·905; der Ausdehnungscoëfficient für 1° ist 0·00112 zwischen 50 und 70° und 0·00120 zwischen 75 und 100°. Aus dem ersteren Werthe berechnet sich die Dichte der flüssigen Säure bei 0° zu 0·944. Die aus Pinakolin dargestellte Säure siedete nach der Reinigung durch das Zinksalz bei 163·5° und schmolz bei 33°. Beim Erstarren zeigte sie die oben beschriebenen Erscheinungen. Die *Salze der Trimethylessigsäure* sind fast alle mehr oder weniger in Wasser und Alkohol löslich; mit wenigen Ausnahmen (saures Kaliumsalz) werden sie von Wasser nur schwierig benetzt. Manche verlieren einen Theil der Säure beim Sieden ihrer Lösungen. *Kalisalze.* Fügt man zu Trimethylessigsäure nach und nach eine concentrirte Lösung von kohlens. oder caustischem Kali, so gesteht die Flüssigkeit bei einem gewissen Sättigungsgrade zu einem dicken Krystallbrei des *sauren Salzes* $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O_2$ oder vielleicht $C_5H_9KO_2 + C_{10}H_{18}O_3 = C_5H_9(OK)(O . C_5H_9O)_2$ (1). Es bildet, zwischen Papier abgeprefst, eine leichte verfilzte Masse feiner langer Nadeln, verliert über Schwefelsäure oder bei 100° freie Säure, löst sich in wenig Wasser beim Erwärmen auf, wird aber durch eine gröfsere Menge von Wasser zersetzt, indem sich die freie Säure auf der Oberfläche abscheidet. Das *neutrale Kalisalz* ist viel eichter löslich als das saure und krystallisirt schwierig in

(1) Vgl. Lescoeur, dieser Bericht S. 558.

kleinen Nadeln. Beim schnellen Eindampfen wird die Lösung gelatinös. Es löst sich auch in Alkohol. Geschmolzen gleicht es dem geschmolzenen essigs. Kali. Die *Natronsalze* krystallisiren leichter als die Kalisalze, das *saure* in langen glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, das *neutrale* in langen flachen Prismen. Letzteres hat die Formel $C_5H_9NaO_2 + 2 H_2O$, verwittert an der Luft und verliert sein Wasser über Schwefelsäure vollständig. Das *Ammoniaksalz* ist leicht löslich und krystallisirt in dendritischen perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimirt leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das *Barytsalz* ist schon beschrieben (1), das *Strontiansalz* $(C_5H_9O_2)_2Sr + 5 H_2O$ bildet lange seideglänzende, sternförmig gruppirte Prismen, die leicht verwittern. *Calciumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5 H_2O$. Im Aussehen dem vorigen gleich. Ziemlich löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Es verliert über Schwefelsäure $4 H_2O$, das letzte Mol. erst bei 100°. Bei starkem Erhitzen giebt es ein weifses Sublimat (s. unten). *Magnesiumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Mg + 8 H_2O$ krystallisirt in grofsen dünnen Tafeln, die nach den Messungen von Eroféew dem rhombischen System angehören. Axenverhältnifs a : b : c = 1 : 0·9227 : 2·4974. Beobachtete Formen $0P, \infty\bar{P}\infty, P, \breve{P}\infty, 2\breve{P}\infty$. Winkel $0P : P = 105°11'$, $0P : \breve{P}\infty = 111°49'$. Vorherrschend entwickelt die basische Endfläche, parallel welcher sehr ausgesprochene Spaltbarkeit. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Beim Erhitzen wird die Lösung trübe, indem das Salz etwas Säure verliert. Trocken erhitzt giebt es unter Entweichen von Kohlensäure ein zartem Flaum ähnliches, weifses, krystallinisches Sublimat, das sich leicht in Wasser löst und aus der Lösung wieder krystallisirt; dasselbe ist vielleicht eine tertiäres Dibutylketon. Das *Zinksalz*, lufttrocken $(C_5H_9O_2)_2Zn + H_2O$, über Schwefelsäure wasserfrei, wird durch doppelte Zersetzung erhalten und scheidet sich bei Anwendung concentrirter Salzlösungen sogleich als weifses Krystallpulver, bei Anwendung verdünnter erst nach einiger Zeit in grofsen glänzen-

(1) Jahresber. f. 1872, 518.

den Schuppen aus, ebenso beim freiwilligen Verdunsten der kalt bereiteten wässerigen Lösung. Letztere (welche bei 20° etwa 1·7 Proc. wasserfreies Salz enthält) wird beim Erhitzen trübe und allmählich vollkommen steif durch Ausscheidung eines durchscheinenden basischen Salzes (das heifs abfiltrirt annähernd der Formel $C_5H_9(ZnOH)O_2$ entspricht); beim Erkalten wird die Masse wieder flüssig und klar. Das *Cadmiumsalz* ist viel leichter löslich als das Zinksalz und krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *neutrale Bleisalz* $(C_5H_9O_2)_2Pb$ wird durch doppelte Zersetzung als ein, je nach der Concentration der Lösungen mehr oder minder krystallinischer Niederschlag erhalten und krystallisirt aus der kalten wässerigen Lösung im Vacuum in kurzen Prismen, aus kochendem Aethyljodid, welches nicht darauf einwirkt, in feinen Nadeln. Löst sich auch, obwohl schwierig, in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich klar nur bei Zusatz von etwas Säure. Die wässerige Lösung scheidet beim Erhitzen oder Eindampfen ein *basisches Salz* $C_5H_9(PbOH)O_2 + 2\,(C_5H_9O_2)_2Pb$ in krystallinischen Häuten aus. Dasselbe Salz bleibt auch bei der Behandlung des neutralen mit kaltem Wasser zurück. Läfst man das neutrale Salz mit viel Wasser kochen, so hinterbleibt ein weifses Pulver, welches von Wasser schwer benetzt wird und basische Salze von noch höherem Bleigehalt enthält. Ein *saures Bleisalz* wird erhalten, wenn man Trimethylessigsäure mit Wasser und wenig Bleioxyd oder auch mit etwas neutralem oder basischem Bleisalz erhitzt. Es bildet weifse, seideartige Nadeln, lufttrocken $(C_5H_9O_2)_2Pb + C_5H_{10}O_2$, welche über Schwefelsäure etwas Säure verlieren. Dieselben Bleisalze lieferte die aus Pinakolin dargestellte Säure. Das *Silbersalz* ist schon früher (1) beschrieben. Das *Kupfersalz* (2) krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grofsen, fast schwarzgrünen Prismen, die an der Luft rasch verwittern und grünlichblau werden. Beim Erhitzen giebt es (ebenso das neutrale Bleisalz) ein zartes weifses Sublimat, das nur Spuren von Kupfer enthält

(1) Jahresber. f. 1872, 518. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 574 u. 575.

und wahrscheinlich mit dem aus anderen trimethylessigs. Salzen entstehenden identisch ist. Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weifser Niederschlag, der sich selbst in kochendem Wasser (unter partieller Zersetzung) schwer löst und daraus beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln krystallisirt. Das *Quecksilberoxydsalz* ist viel löslicher als das vorige. Aus der durch Kochen der Säure mit Wasser und Quecksilberoxyd bereiteten Lösung krystallisirt es in flachen Nadeln. Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weifser, sich rasch färbender, das *Eisenoxydsalz* ein röthlichgelber Niederschlag. *Trimethylessigsäuremethyläther*, aus dem Bleisalz durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100° dargestellt, ist eine farblose, bei 100 bis 102° siedende, bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigket. Der *Aethyläther*, auf analoge Art erhalten, siedet übereinstimmend mit der Angabe Friedel's bei 118·5° unter 760 mm Druck. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0·875. *Tertiärer Butyläther* $C(CH_3)_3CO . O . C(CH_3)_3$ wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit tertiärem Butyljodid dargestellt und bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 134 bis 135° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und schwachem aromatischem Geruch. Er bleibt noch bei — 20° flüssig (1), wird von Barytwasser und sehr concentrirter Kalilauge selbst bei 100° nicht verändert, durch alkoholisches Kali und concentrirte Jodwasserstoffsäure dagegen leicht verseift. *Trimethylacetylchlorid* C_5H_9OCl wird erhalten, indem man in 1 Mol. Trimethylessigsäure allmählich 1 Mol. Phosphorchlorid einträgt, dann noch 2 Mol. trockenes trimethylessigs. Kali zusetzt und aus dem Paraffinbad destillirt. Das über etwas trockenes Kalisalz rectificirte Product spaltet sich beim Fractioniren in einen gröfseren, bei 105 bis 106° siedenden und einen kleineren Theil ($^1/_{10}$ bis $^1/_8$ jenes), welcher bei 106 bis 195° übergeht. Ersterer ist das reine Chlorid, eine farblose, stechend riechende

(1) Auch eine Mischung äquivalenter Mengen von Trimethylessigsäure und Trimethylcarbinol bildet eine, bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, wiewohl beide Componenten bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind.

Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und sich damit nur langsam zersetzt; letzterer ein Gemisch von Chlorid mit Anhydrid, welches man zweckmäfsig zur Darstellung von *Trimethylessigsäureanhydrid* verwendet, indem man es mit einem Ueberschufs von trimethylessigs. Kali mehrere Stunden in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt. Das Anhydrid ist ein farbloses, bei etwa 190° siedendes Oel, von schwachem Geruch und leichter als Wasser. Es wird bei —20° noch nicht fest. Wasser und verdünnte Kalilauge wirken kaum darauf ein, concentrirte Kalilauge aber nach gelindem Erwärmen unter heftiger Reaction. Durch wässeriges Ammoniak wird das Anhydrid nur langsam zersetzt, durch alkoholisches dagegen sehr energisch. Beim Abkühlen scheidet sich *Trimethylacetamid* $C_5H_9O . H_2N$ in weifsen glänzenden Blättchen aus. Dasselbe löst sich auch in heifsem Wasser leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen weifsen Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung bilden sich grofse, durchsichtige, rechtwinkelige Tafeln. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht das Amid in Nitril über.

A. v. Grote und B. Tollens (1) haben über die schon erwähnte (2) Säure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker entsteht, Näheres mitgetheilt. Sie nennen dieselbe *Levulinsäure*, da es von den beiden beim Kochen des Zuckers mit verdünnter Schwefelsäure zunächst entstehenden Zuckerarten die Levulose ist, aus welcher sie sich bildet. Zur Darstellung der Levulinsäure kocht man in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben acht Tage lang ein Gemisch von 400 g Zucker, 400 g Schwefelsäure und 4300 g Wasser, indem man sich zum Erhitzen eines Bades von gesättigter Kochsalzlösung bedient. Die Lösung wird von ausgeschiedenen schwärzlichen Huminsubstanzen abfiltrirt, mit Bleioxyd und Kreide gesättigt,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1375; Ann. Chem. **175**, 181. — (2) Jahresber. f. 1873, 577.

dann mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum dünnen Syrup eingedampft, wobei sich noch Gyps abscheidet. Der Syrup wird mit dem 3- bis 4-fachen Volum 80 bis 90 procentigem Alkohol vermischt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag von Gyps und *ameisens. Kalk* — Mulder's (1) *apoglucins. Kalk* — ausgefällt wird; das Filtrat liefert nach hinlänglichem Concentriren eine Krystallisation von levulins. Kalk, welcher nach dem Waschen mit 90 procentigem Alkohol und Abpressen durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein und weifs erhalten wird. Aus diesem Salz wird die freie Säure durch Oxalsäure abgeschieden (2). Die *Levulinsäure* $C_5H_8O_3$ wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade als dicke, schwach gelbliche und fast geruchlose, sehr saure Flüssigkeit erhalten, die gegen 260° fast unzersetzt siedet und in einer Kältemischung zu grofsen Krystallblättern erstarrt, welche bei + 11° wieder schmelzen. Sie löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser und ist optisch völlig inactiv. Brom ist ohne nennenswerthe Einwirkung und auch bei 3 tägigem Kochen mit der 20 fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure wird sie nicht wesentlich verändert; die bei ihrer Darstellung auftretenden huminartigen Stoffe müssen daher direct aus Levulose entstehen. Das *Kaliumsalz* $C_5H_7O_3K$ wird durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als warzige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, wasserfreie, höchst zerfliefsliche Masse erhalten. Das *Ammoniumsalz* bildet Nädelchen, das *Baryumsalz* konnte bis jetzt nicht in Krystallen, sondern nur als Gummi dargestellt werden. Das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2 H_2O$ ist sehr löslich und krystallisirt langsam in seideglänzenden, bis 1 cm langen Nadeln, die bei 100° schmelzen und den gröfsten Theil ihres Wassers verlieren, den Rest jedoch erst bei 130 bis 140°. Das *Zinksalz* $(C_5H_7O_3)_2Zn$ (3)

(1) J. pr. Chem. 1840, 21, 229. — (2) Zum Nachweis der Levulinsäure empfehlen Grote und Tollens noch ein etwas anderes Verfahren, bei welchem zuerst das Baryum-, dann das Zinksalz dargestellt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — (3) Die Formel in Jahresber. f. 1878, 577 ist hiernach zu corrigiren.

krystallisirt in wasserfreien silberglänzenden Nadeln und Blättchen, welche unter dem Mikroskop sich ebenfalls in Nädelchen auflösen. Es ist in Wasser und Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich und bildet syrupdicke Lösungen. Absoluter Alkohol löst es schwer. Das *Silbersalz* $C_5H_7O_3Ag$ ist das charakteristischste. Es fällt als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen eines löslichen levulins. Salzes mit Silbernitrat. Erhitzt man nun zum Kochen, so löst es sich bei genügendem Wasserzusatz auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen rhombischen Blättchen aus, deren stumpfer Winkel im Mittel 99·1° beträgt und deren scharfer Winkel so weit abgestumpft ist, daſs die Blättchen als schmale Sechsecke erscheinen. Die Art der Darstellung schlieſst jede Verunreinigung durch ameisens. Silber aus. — Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daſs Levulinsäure beim Behandeln von Traubenzucker mit Schwefelsäure *nicht* oder doch nicht in nachweisbarer Menge entsteht, dagegen aus *Inulin*, welches beim Kochen mit Schwefelsäure zuerst in Levulose übergeht und dieser wegen der gröſseren Garantie der Reinheit vorgezogen wurde. Die Levulinsäure entsteht sonach aus der Levulose und ihre Bildung aus Rohrzucker läſst sich durch die Gleichung :

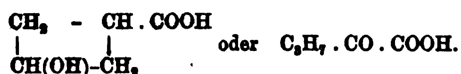


$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$$

veranschaulichen. Der gleichzeitig entstehende Traubenzucker ist in der Mutterlauge des levulins. Kalks enthalten und kann daraus gewonnen werden. Mulder hatte aus dieser Mutterlauge durch Behandeln mit Kalk das sog. neutrale Kalksalz der *Glucinsäure* (Sein saurer glucins. Kalk ist mit dem levulinsauren identisch) erhalten. Die im Gegensatz zu letzterem sämmtlich amorphen Salze der Glucinsäure sind später noch von Rochleder und Kawalier (1) und von H. Reichardt (2) untersucht worden. Grote und Tollens wiesen nach, daſs der sog. neutrale glucins. Kalk in keiner Beziehung zum levulins. Kalk steht, sondern bei der von Mulder beobachteten Bildung

(1) Jahresber. f. 1858, 257. — (2) Jahresber. f. 1870, 848.

erst durch Einwirkung des Kalks auf den in der Mutterlauge enthaltenen Traubenzucker entsteht. Der in dieser Mutterlauge noch vorhandene levulins. Kalk wird hierbei nicht verändert, kann vielmehr nach Abscheidung des Traubenzuckers in Form von glucins. Kalk durch Alkohol mit Leichtigkeit gewonnen werden. Ihre Analysen des glucins. Kalks (welchen Namen Sie für die durch Kalk entstehende Säure beibehalten) kommen den von Peligot (1) gefundenen Zahlen nahe, weniger den Mulder'schen und gar nicht denen von Reichardt. Die Constitution der Levulinsäure kann, bevor weitere Versuche vorliegen, entweder als analog der der Brenzschleimsäurederivate (2) mit ringförmiger Kohlenstoffbindung, oder entsprechend der Brenztraubensäure aufgefaſst werden, deren Homologes die Levulinsäure dann wäre :



Die Reduction der *Trichlorangelactinsäure* (3) verläuft, wie A. Pinner (4) fand, anders als die der Trichlormilchsäure (5), nämlich ohne Wasserabspaltung, also unter Bildung von *Monochlorangelactinsäure* $C_5H_7ClO_3$. Man erhält dieselbe durch Behandlung von Trichlorangelactinsäure mit granulirtem Zink, Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Aethers in kurzen dicken Prismen, die bei 140° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

A. Tupoleff (6) theilt Seine (7) Versuche über *Aethylmalonsäure* ausführlicher mit und erwähnt dabei noch das in Wasser schwer lösliche *Silbersalz* $C_5H_6Ag_2O_4$, sowie ein schwer lösliches *Kupfersalz*, welches beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes als krystallinisches Pulver ausfällt.

F. Meilly (8) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *Itaconsäure*. Man destillirt je 120 bis 130 g gröblich

(1) Ann. chim. phys. [2] **67**, 154 (1838). — (2) Limpricht, Jahresber. f. 1869, 548. — (3) Jahresber. f. 1872, 505. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 589. — (5) Dieser Bericht S. 586. — (6) Ann. Chem. Pharm. **171**, 243. — (7) Jahresber. f. 1873, 578. — (8) In der S. 609 angeführten Abhandl.

zerstofsener Citronsäure aus flachen Retorten, welche gerade bis zum Halse von dieser Quantität angefüllt werden, so schnell ab, als es das Schäumen der Masse erlaubt, trennt das ölige Destillat *möglichst vollständig* vom Wasser (1) und überläfst es an der Luft der Krystallisation. Diese tritt gewöhnlich im Laufe einer Nacht ein. Die Krystalle werden mit dem Aspirator abgesaugt, geprefst und umkrystallisirt. Das ölige Filtrat liefert nach 4 stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° noch namhafte Mengen von Itaconsäure. Die gesammte Ausbeute beträgt etwa 15 Proc. der angewandten Citronsäure.

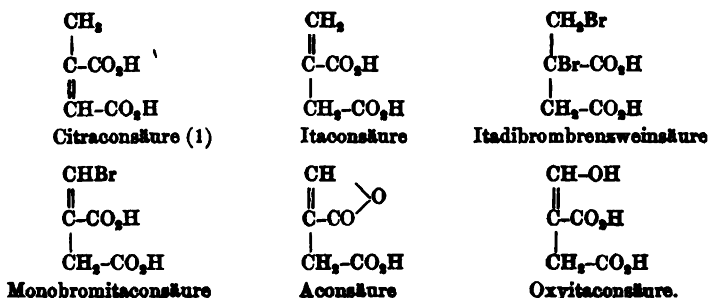
G. A. Barbaglia (2) versuchte ohne Erfolg die Synthese der Tricarballylsäure durch Addition von *Cyanwasserstoff* zu *Itaconsäure* und Ueberführen der Cyangruppe in Carboxyl. Durch 15 stündiges Erhitzen gleicher Theile Itaconsäure und wasserfreier Blausäure auf 140 bis 150° wurde eine braune Flüssigkeit erhalten, welche zur Verdunstung der freien Blausäure an der Luft stehen blieb. Durch Destillation der rückständigen syrupartigen Masse wurde bei 200 bis 220° ein dunkelrothes Oel erhalten, das allmählich zu Krystallen von *Citraconsäure* erstarrte. (Schmelzp. nach dem Umkrystallisiren 88 bis 89°.) Beim Erhitzen des Syrups mit Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre auf 120° resultirte *Itaconsäure* (Schmelzp. 160 bis 161°). Nach dem Kochen des Syrups mit concentrirter Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, welche fast eine Woche dauerte, wurde endlich durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether *Mesaconsäure* (Schmelzp. 202°) erhalten. Barbaglia ist der Ansicht, dafs die syrupförmige Masse in der That das vorerwähnte Additionsproduct enthalten habe, da sie beim Erwärmen Blausäure, beim Behandeln mit Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Ammoniak entwickelte.

(1) Bei Gegenwart von Wasser krystallisirt oft statt Itaconsäure Citraconsäure aus. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 465.

Aus der ausführlicheren Abhandlung von F. Meilly (1) über die *Aconsäure* (2) ist dem früher Mitgetheilten nur Weniges hinzuzufügen. Zur Darstellung der Aconsäure kocht man 1 Mol. *Dibrombrenzweinsäure* (3) in möglichst concentrirter Lösung mit 1 Mol. kohlens. Natron und setzt dann während des Kochens allmählich noch $^{1}/_{2}$ Mol. kohlens. Natron mit der Vorsicht zu, dafs der Neutralisationspunkt nicht überschritten wird. Ist dieser erreicht, so kocht man noch einmal auf, wobei sich gewöhnlich wieder saure Reaction einstellt, filtrirt und dampft in gelinder Wärme zur Krystallisation ein. Die richtig gesättigte Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, während ein Ueberschufs von Alkali, der stets zur Bildung eines öligen Zersetzungsproductes der Aconsäure Veranlassung giebt, eine gelbe Färbung hervorruft. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das acons. Natron in dünnen Blättern, die durch Umkrystallisiren leicht farblos erhalten werden. Die *Aconsäure* bildet nach Messungen von Groth rhombische Krystalle der Combination $p = \infty P$ und $o = P$. Winkel $p : p = 119^{0}45'$, $o : o = 139^{0}26'$ (stumpfe Polkante) und $105^{0}26$ (scharfe Polkante). Sie schmilzt bei 164^{0} (4). Das *Barytsalz*, früher als feine Nadeln beschrieben, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nur unvollständig als voluminöser Niederschlag gefällt, der auf dem Filter zur dünnen Haut zusammentrocknet. Das alkoholische Filtrat hinterläfst beim Abdampfen den bedeutend gröfseren Theil des Barytaconats als schwach gelblich gefärbte, leicht zerreibliche Masse, die bei 150^{0} noch 10·9 Proc. Wasser verliert. Das *acons. Kupfer* wird beim Verwittern nicht schmutziggrün, sondern hellblau. — Die in der vorläufigen Mittheilung als noch unsicher hingestellte *Oxyitaconsäure* darf nach den Analysen des *Barytsalzes* $C_5H_4BaO_5$ und des *Silbersalzes* $C_5H_4Ag_2O_5$ als hinlänglich sichergestellt betrachtet werden. — Bezüglich der

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 153. — (2) Jahresber. f. 1873, 586. — (3) Die Darstellung derselben geschah genau nach der Vorschrift von Kekulé (Jahresber. f. 1861, 371) aus Itaconsäure. — (4) Die in den vorjährigen Bericht übergegangene Angabe 154^{0} beruht auf einem Druckfehler.

theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren Meilly die nachstehenden Formeln aufstellt, mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.



Die von T. Morawski (2) aus der *Monochlorcitramalsäure* erhaltene vermeintliche *isomere Citronsäure* hat sich bei genauerer Untersuchung (3) als *Oxycitraconsäure* erwiesen. Dieselbe entsteht schon beim Kochen des Monochlorcitramalsäureäthers, der freien Säure oder ihres Baryumsalzes mit überschüssigem Barythydrat neben einer zweiten Säure, welche mit der *Citraweinsäure* von Carius (4) identisch ist. Letztere bildet sich allein, wenn neutrales *monochlorcitramals. Baryum* mit Wasser gekocht wird. In beiden Fällen entstehen als Nebenproducte Aceton und Kohlensäure, so dafs für die Zersetzung in neutraler Lösung wahrscheinlich die Gleichung gilt :



$$2\,C_5H_5BaClO_5 + H_2O = C_5H_6BaO_6 + BaCl_2 + C_3H_6O + 2\,CO_2,$$

wiewohl die Ausscheidung von kohlens. Baryum beweist, dafs auch hier noch Nebenreactionen stattfinden. Die erhaltene *Citraweinsäure* $C_5H_8O_6$ zeigte die von Carius beschriebenen Eigenschaften, doch wurde sie nach längerem Stehen krystallinisch. Als Metalle, deren Salze durch neutrales citraweins.

(1) Diese Formel erklärt auch die Bildung von Isobuttersäure aus Citradibrombrenzweinsäure (durch Monobromcrotonsäure hindurch; vgl. Swarts, Jahresber. f. 1873, 583), sowie die von Aarland (Jahresber. f. 1873, 580) bei der Elektrolyse des citracons. und itacons. Kali's erhaltenen Resultate. — (2) Jahresber. f. 1873, 593. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 68; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 469 und **71**, Februarheft. — (4) Jahresber. f. 1864, 393.

Alkali nicht gefällt werden, führt Morawski noch Kupfer, Kobalt, Cadmium und Uran an. Die Citraweinsäure bildet sich auch neben Aceton, Kohlensäure und Salzsäure beim 12stündigen Erhitzen von Monochlorcitramalsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110 bis 120° und diefs ist der vortheilhafteste Weg zu ihrer Darstellung. Aufserdem kann sie in erheblicher Menge aus den bei der Darstellung von Monochlorcitramalsäure nach Gottlieb (1) entfallenden Filtraten vom monochlorcitramals. Baryum gewonnen werden, indem man dieselben mit Kalk kocht, den entstehenden Niederschlag mit Wasser auszieht, durch Bleiacetat fällt und die Fällung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. — Zur Darstellung von *Oxycitraconsäure* wird Monochlorcitramalsäure in kochendem Wasser gelöst, überschüssiges Barytwasser zugesetzt und so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, dann schnell filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Nadeln des oxycitracons. Baryums, welche abfiltrirt (2) und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Säure als farblose krystallinische Masse (3). Die *Oxycitraconsäure* $C_5H_6O_5$ krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie verändert ihr Gewicht bei 100° nicht, wird aber bei 120 bis 130° weich und bläht sich zu einer schaumigen Masse (Citraweinsäureanhydrid?) auf, deren wässerige Lösung alle Reactionen der Citraweinsäure zeigt. Ebenso geht sie beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° in Citraweinsäure über. Die Oxy-

(1) Jahresber. f. 1871, 591. — (2) Das Filtrat enthält viel citraweins. Baryum. Die daraus durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure wird durch Ausschütteln mit Aether von noch beigemischter Oxycitraconsäure befreit. — (3) Sie kann auch, wiewohl nicht mit Vortheil, durch Einwirkung von Barythydrat auf *Citradibrombrenzweinsäure* dargestellt werden, ebenso aus der, *Citradichlorbrenzweinsäure* enthaltenden Flüssigkeit, welche beim Einleiten von Chlor in Citraconsäurelösung entsteht (Swarts, Jahresber. f. 1873, 582). Dagegen bleibt *Chlorcitraconsäure* (Swarts a. a. O. und Gottlieb, daselbst, 581) beim Kochen mit Barytwasser unverändert.

citraconsäure bildet sauere und neutrale Salze. Die *neutralen Alkalisalze* trocknen über Schwefelsäure zu zähen Massen ein und werden aus der wässerigen Lösung durch Alkohol allmählich in zähen Tropfen gefällt. Das *neutrale Ammonsalz* $C_5H_4(NH_4)_2O_5$ krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in central angeordneten Nadeln. *Saures Kaliumsalz* $C_5H_5KO_5$, durch Absättigen der Säure mit kohlens. Kalium und Zusatz einer gleichen Menge Säure erhalten. Mikroskopische Prismen, schwerer löslich als die freie Säure. *Saures Ammonsalz* $C_5H_5(NH_4)O_5$; mikroskopische Prismen, häufig mit einspringenden Winkeln. *Neutrales Baryumsalz* $C_5H_4BaO_5 + 4H_2O$; schöne glänzende Nadeln, reichlich löslich in heifsem Wasser, kaum in kaltem. Wird schon im Exsiccator wasserfrei. *Neutrales Strontiumsalz* $C_5H_4SrO_5 + 4H_2O$; dem Baryumsalze ähnlich, aber leichter löslich. Das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen, gedrückten Pyramiden. Wird durch Alkohol körnig gefällt. Das *Magnesium-*, *Cadmium-*, *Kobalt-* und *Uransalz* trocknen zu einem Gummi ein. Das *Bleisalz* $2C_5H_4PbO_5 + 9H_2O$ ist besonders charakteristisch. Es bildet feine seideglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln, die über Schwefelsäure oder bei 100° $8H_2O$ verlieren, bei 120° sich zu zersetzen anfangen. Es kann nicht aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden, da es hierbei partielle Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° geht es in citraweins. Blei über. Ein *basisches Bleisalz* scheint nicht zu existiren. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der jedoch in kürzester Zeit braun wird und beim Kochen mit Wasser sofort metallisches Silber ausscheidet (Unterschied von Citraweinsäure). Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weifser Niederschlag, der sich beim Kochen grau färbt und theilweise verschwindet. Mit *Eisenchlorid* giebt neutrales oxycitracons. Kalium einen im Ueberschufs beider Agentien löslichen röthlichbraunen Niederschlag. Kocht man denselben mit der eisenchloridhaltigen Flüssigkeit, so verschwindet er vollständig; dabei entwickelt sich Kohlensäure und ein stechend riechender, Lackmuspapier nicht röthender Körper, während die Flüssigkeit

dunkel braun-grün wird und nun Eisenoxydul enthält. Kocht man den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser, so sind die Zersetzungserscheinungen weniger ausgeprägt und es entstehen nur Spuren von Eisenoxydul. Mit *schwefels. Eisenoxydul* giebt oxycitracons. Natron keine Fällung; beim Kochen scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung ein dunkler Niederschlag aus. Mit *Chromoxydsulfat* entsteht ein weifslichgrüner Niederschlag, der beim Kochen ebenfalls verschwindet, während Kohlensäure entweicht. Mit *Aluminium-, Mangan-, Kobalt-* und *Nickelsalzen* giebt oxycitracons. Alkali keinen Niederschlag. — Oxycitracons. Baryum wird durch eintägiges Kochen mit Wasser nicht zersetzt; durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Wasser auf 120° entsteht zunächst citraweins. Baryum, dann Kohlensäure und ein öliger Körper. — Die freie Oxycitraconsäure geht mit Brom keine Reaction ein; eben so wenig mit Natriumamalgam. Dagegen wird sie durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 110° in *Citramalsäure* umgewandelt, welche durch ihren Schmelzpunkt (etwas über 100°), die Zusammensetzung ihres *Silbersalzes* $C_5H_6Ag_2O_5$ und *Bleisalzes* $C_5H_6PbO_5 + 2\,HO_2$, sowie durch den Uebergang in Citraconsäureanhydrid bei der trockenen Destillation als solche erkannt wurde. — Mit Salzsäure verbindet sich die Oxycitraconsäure sehr leicht zu einer äufserst krystallisationsfähigen Säure $C_5H_7ClO_5$, welche bei 160 bis 162° unter starkem Aufschäumen schmilzt und sich hierdurch von der gleich zusammengesetzten Monochloritamalsäure (Schmelzp. 150°) und Monochlorcitramalsäure (Schmelzp. 100°) unterscheidet. Morawski nennt sie deshalb *Hydrochloroxycitraconsäure*. Sie entsteht beim Erhitzen der Oxycitraconsäure mit rauchender Salzsäure auf 100 bis 110°, aber auch schon beim starken Eindampfen mit Salzsäure. Sie ist leicht löslich in Aether und in Wasser, aus welchem sie in Tafeln krystallisirt. Salze scheinen ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen kaum zu erhalten zu sein. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit *Silbernitrat* einen weifsen flockigen Niederschlag, der nach und nach in Chlorsilber übergeht, nach dem Kochen dagegen nur Chlorsilber;

mit *Bleiacetat* einen weifsen, im Ueberschufs löslichen Niederschlag. *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* geben keine Niederschläge; nach vielen Tagen scheidet sich kohlens. Salz, beim Baryum vermischt mit oxycitraconsaurem, aus. Eine mit Barytwasser neutralisirte Lösung von Hydrochloroxycitraconsäure scheidet beim Kochen kohlens. Baryum aus, während Kohlensäure und eine unangenehm riechende Substanz entweichen; die filtrirte Lösung enthält neben Chlorbaryum nur oxycitracons. Baryum. Kocht man aber mit überschüssigem Barytwasser, so bleibt die Flüssigkeit klar und enthält nun oxycitracons. Salz. — Bei der trockenen Destillation zerfällt die Hydrochloroxycitraconsäure bis auf minimale kohlige Rückstände in Propionsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure :

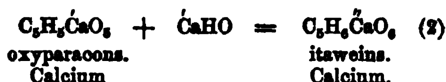


$$C_5H_7ClO_5 = C_3H_6O_2 + CO_2 + CO + HCl.$$

Morawski hat ferner das Verhalten der *Monochloritamalsäure* (1) gegen Basen untersucht. Erhitzt man eine durch die berechnete Menge Calciumcarbonat neutralisirte Lösung derselben anhaltend zum Kochen, so scheidet sich krystallinisches *itaweins. Calcium* aus, welches durch Waschen mit kochendem Wasser von einer Beimengung eines zweiten schwer löslichen Kalksalzes zu befreien ist. Dieses zweite Salz krystallisirt aus der concentrirten Mutterlauge in rhomboëdrischen Krystallen und gehört einer neuen einbasischen Säure, der *Oxyparaconsäure* an; kocht man die neutral reagirende Lösung desselben mit einer gleich viel Calcium enthaltenden Quantität Kalkwasser anhaltend, so reagirt die Flüssigkeit wiederum neutral und enthält nun das neutrale Calciumsalz der zweibasischen Itaweinsäure. Hierdurch erklärt sich die oben erwähnte Bildung von itaweins. Calcium. Man hat :

(1) Zuerst als Mittelglied bei der Darstellung von Itaweinsäure aus Itaconsäure vermuthet von Wilm (Jahresber. f. 1867, 468), dann beschrieben von Swarts (Jahresber. f. 1873, 583) und von Morawski (Jahresber. f. 1872, 524; f. 1873, 585).





Das *itaweins. Calcium* $C_5H_6CaO_6 + {}^1/_2 H_2O$ verliert seinen Wassergehalt, in dem es mit dem von Ronday (3) beschriebenen homoweins. Calcium übereinstimmt, erst bei 180°. Das in Täfelchen krystallisirende *itaweins. Blei* entspricht der Formel $C_5H_6PbO_6 + H_2O$ (4). Die *Oxyparaconsäure* konnte aus ihrer ätherischen Lösung nur im dickflüssigen Zustande erhalten werden (Unterschied von Oxy-Citraconsäure). Das *Calciumsalz* $(C_5H_5O_5)_2Ca + 2 H_2O$ bildet, wie erwähnt, rhomboëdrische Krystalle, die ihr Wasser bei 180° verlieren (das gleich zusammengesetzte saure oxyitacons. Calcium bildet einen unkrystallisirbaren Syrup). Die Auffindung der einbasischen Oxyparaconsäure erklärt die bei der Zersetzung der Monochloritamalsäure beobachteten, von Morawski beschriebenen Reactionsverhältnisse, sowie die zum Theil abweichenden Angaben Wilm's über itaweins. Salze. Wilm's Brenzitatraubensäure bedarf hiernach einer neuen Untersuchung. — Kocht man Monochloritamalsäure mit überschüssigem Baryt, so bildet sich *oxyitacons. Baryum* und bei fortgesetztem Kochen dessen Zersetzungsproducte : Ameisensäure und Bernsteinsäure (5). — Bei der Destillation verkohlt die Monochloritamalsäure zum gröfsten Theile. Günstiger ist das Resultat bei der Destillation im luftverdünnten Raume oder im Kohlensäurestrome, doch ist der

(1) $Ca' = 20$. — (2) Morawski macht auf die Analogie dieser Beziehung mit der von Paraconsäure zu Itamalsäure, von Aconsäure zu Oxyitaconsäure aufmerksam (vgl. Jahresber. f. 1878, 585; der Oxyparaconsäure käme sonach die Formel $C_3H_4(OH)\left\{\begin{matrix}CO\\O\\COOH\end{matrix}\right.$ zu). — (3) Bull. Acad. royal Belg. 34, 195. — (4) Das von Wilm analysirte Salz war bei 100° getrocknet. — (5) Vgl. Meilly, Jahresber. f. 1873, 587.

betreffende Versuch noch nicht abgeschlossen. — Zur Darstellung von *Mesaconsäure* fand Morawski das ursprüngliche Verfahren von Gottlieb (1) vermittelst Salpetersäure immer noch am geeignetsten. Er bestätigte den von Swarts angegebenen Schmelzp. 202°. Leitet man Chlor bis zur Sättigung in Wasser, in dem Mesaconsäure suspendirt ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen unter Salzsäureentwicklung *Monochlorcitramalsäure* hinterläſst. Die hiernach wahrscheinliche Vermuthung, daſs auch die in der Flüssigkeit vor dem Abdampfen als vorhanden anzusehende *Mesadichlorbrenzweinsäure* mit der Citradichlorbrenzweinsäure von Swarts identisch sei, läſst sich bei der Zersetzlichkeit beider Substanzen nicht direct prüfen; aber die analoge *Mesadibrombrenzweinsäure* liefert, wie Morawski fand, beim Kochen mit Barythydrat *Oxycitraconsäure* und bei der Destillation *Bromcitraconsäureanhydrid* (2) vom Schmelzp. 97°, welches noch weiter durch Ueberführung von bromcitracons. Baryum $C_5H_3BrBaO_4$ identificirt wurde; sie ist also wohl mit der Citradibrombrenzweinsäure identisch.

Dimethyläthylessigsäure $(CH_3)_2(C_2H_5)C . COOH$ stellte A. Wischnegradsky (3) aus Dimethyläthylcarbinol (4) (aus synthetischer Propionsäure) auf demselben Wege dar, wie Butlerow (5) die Trimethylessigsäure aus Trimethylcarbinol. Aus dem Rohproduct der Einwirkung von Cyanquecksilberkalium auf das betreffende Jodür erhält man durch oft wiederholte fractionirte Destillation einen bei 128 bis 130° siedenden, in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz erstarrenden Antheil. Dieser ist das *Nitril* der neuen Säure. Zur Darstellung der Säure wurde das rohe Nitril in zugeschmolzenen Röhren mit rauchender Salzsäure zuerst 6 Tage lang auf 100°, dann noch 2 Tage auf 120° erhitzt. Die hierbei entstehende *Dimethyläthylessigsäure* (6) siedet nach dem Trocknen und Rectificiren

(1) Jahresber. f. 1851, 401. — (2) Jahresber. f. 1862, 318. — (3) Ann. Chem. 174, 56; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 780; Petersb. Acad. Bull. 19, 456. — (4) Jahresber. f. 1867, 580. — (5) Jahresber. f. 1873, 578. — (6) Das

bei 184 bis 186° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterigen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse, die bei —14° wieder schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich und besitzt schwachen Fettsäuregeruch. Sowohl die freie Säure als die Salze ähneln der Trimethylessigsäure. Das *neutrale Natronsalz* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar; Zusatz von Dimethyläthylessigsäure zu der Lösung desselben bewirkt die Abscheidung eines schwerer löslichen *sauren Natronsalzes* in sternförmig vereinigten Nadeln. *Barytsalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 5H_2O$; krystallisirt aus kochend gesättigter wässeriger Lösung als blätterige Masse, aus weniger concentrirter in grofsen durchsichtigen Tafeln. Verwittert an trockener Luft. Leicht löslich in Wasser, wird aber schwer benetzt. Das Salz zeigt Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen und verliert beim Kochen seiner Lösung etwas Säure. *Kalksalz;* feine glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln. Das *Magnesiumsalz* bildet eine gummiartige Masse. Das *Zinksalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$ fällt als weifser voluminöser Niederschlag beim Vermischen schwach erwärmter Lösungen von Natronsalz und Zinkvitriol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in viel kaltem Wasser in Form durchsichtiger Prismen. Beim Erhitzen verhält sich seine kalt gesättigte wässerige Lösung, welche bei 16° 2·4 Proc. Salz enthält, ganz wie die des trimethylessigs. Zinks (1). *Silbersalz* $C_6H_{11}O_2Ag$; weifser Niederschlag, schwerer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in feinen seideartigen Nadeln krystallisirend. Schwärzt sich etwas am Lichte. Das Bleisalz bildet ebenfalls einen voluminösen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser und etwas Dimethyläthylessigsäure feine Nadeln eines *sauren Salzes* liefert. *Kupfersalz;* lebhaftes grünblaues unlösliches Pulver; krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen, leicht verwitternden Prismen.

daneben entstehende *tertiäre Amylamin* ist flüssig, von ammoniakalischem Geruch und siedet bei 78 bis 80°. — (1) Siehe diesen Bericht S. 601 u. 602.

E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) haben durch Vereinigung von Blausäure und Valeraldehyd aus Gährungsamylalkohol ein wahres *Leucinsäurenitril* erhalten, welches sich von dem von Bopp (2) entdeckten sog. Leucinsäurenitril wesentlich unterscheidet und durch rauchende Salzsäure glatt in Salmiak und *Leucinsäure* zersetzt wird. Das Nitril $C_6H_{11}NO = (CH_3)_2CH$-CH_2-CH(OH)CN (3) bildet ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und darin nicht unlöslich, in jedem Verhältniſs in Alkohol und Aether löslich. Es verändert sich bei 100° nicht, bei höherer Temperatur zerfällt es in Valeraldehyd und Blausäure. Die Leucinsäure wird von der Salmiaklösung durch Aether getrennt und bleibt beim Verdunsten desselben als Syrup zurück, der nach und nach groſse durchsichtige Krystallblätter von der Formel $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2$CH-CH_2-CH(OH)-COOH (3) absetzt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

A. Franchimont (4) hält die schon von Geuther (5) beobachtete syrupförmige Säure, welche beim Erhitzen von Citronsäure mit Salzsäure oder auch beim Erhitzen der Citronsäure für sich entsteht, nach Bestimmungen der Wassermenge, welche zur Rückverwandlung derselben in Citronsäure nöthig ist, für eine mit Citronsäure verunreinigte *Dicitronsäure*. Die daraus regenerirte Citronsäure weicht im Habitus der Krystalle von der gewöhnlichen ab.

Die von C. Schorlemmer und R. S. Dale (6) durch Oxydation des Suberons erhaltene *Pimelinsäure* $C_7H_{12}O_4$ ist verschieden von der Pimelinsäure aus Camphersäure von Hlasiwetz und Grabowski (7) und deshalb als α-Pimelinsäure zu bezeichnen. Sie unterscheidet sich von jener besonders durch den Schmelzpunkt 103°, die Krystallform (s. den folgenden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1109. — (2) Jahresber. f. 1849, 497. — (3) Die aufgelösten Formeln von Erlenmeyer und Sigel enthalten CH_2 zu wenig. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 216. — (5) Jahresber. f. 1873, 596. — (6) In der S. 581 angeführten Abhandlung. — (7) Vgl. Kachler, Jahresber. f. 1873, 611.

Artikel) und die Eigenschaft des *Calciumsalzes* $C_7H_{10}CaO_4$, sich in kaltem Wasser reichlicher zu lösen, als in kochendem. Das *Baryumsalz* $C_7H_{10}BaO_4 + H_2O$ bildet durchsichtige, tafelförmige, sehr lösliche Krystalle; das *Silbersalz* $C_7H_{10}Ag_2O_4$ einen schweren, weifsen, lichtbeständigen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur wenig löst.

Nach Ch. A. Burghardt (1) zeigen *Meconsäure* und *α-Pimelinsäure* (2) in der *Krystallform* grofse Aehnlichkeit. Beide bilden durchsichtige, dem rhombischen System angehörige Tafeln, entstanden durch vorwiegende Ausbildung von 0P. Die Krystalle der Meconsäure besitzen aufserdem die Flächen $\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$ und ∞P, die der Pimelinsäure $\infty\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$. Durch das Fehlen der Domen ist die Pimelinsäure leicht von der Meconsäure zu unterscheiden.

Wie schon im vorigen Bericht (3) erwähnt wurde, haben R. Fittig und B. Mielck (4) für die *Terebinsäure* und *Diaterebinsäure* Formeln aufgestellt, welche mit den dort (3) vermuthungsweise gegebenen im Wesentlichen übereinstimmen und die Terebinsäure als Lactid der im freien Zustande unbekannten Diaterebinsäure erscheinen lassen. Fittig und Mielck ziehen jedoch die Formel



$(CH_3)_2$=CH-CH-CH-COOH
(OH am zweiten, COOH am dritten C)

vor, weil die Leichtigkeit, mit welcher sich 1 Mol. Kohlensäure abspaltet (bei dem Uebergang in Pyroterebinsäure), dafür spreche, dafs beide Carboxylgruppen, wie in der Isobernsteinsäure, mit demselben Kohlenstoffatom verbunden seien. — Sie constatirten, dafs die aus der Pyroterebinsäure mit Jodwasserstoff entstehende *Capronsäure* (5) mit der aus dem Cyanür des Gährungsamylalkohols erhaltenen identisch ist.

J. J. van Renesse (6) hat die *Caprylsäure* aus Cocosnufsöl und die *Octylsäure*, welche durch Oxydation des Octyl-

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 937. — (2) Siehe den vorstehenden Artikel. — (3) S. 609, Anm. 1. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 649. — (5) Williams, Jahresber. f. 1873, 608. — (6) Ann. Chem. Pharm. 171, 380.

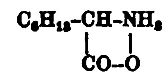
alkohols aus dem flüchtigen Oel der Früchte von Pastinaca sativa L. (1) mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten wird, einem vergleichenden Studium unterworfen. Die Caprylsäure wurde aus dem Fettsäuregemisch, das man beim Zersetzen der Cocosnufsölseife mit Schwefelsäure erhält, durch fractionirte Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren des aus der Fraction 220 bis 240° dargestellten Baryumsalzes isolirt. Aus letzterem wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden, gewaschen, getrocknet und fractionirt; der zwischen 230 und 240° übergehende Theil wurde für sich aufgefangen. Der *Caprylsäureäther* wurde durch Vermischen von 1 Thl. Caprylsäure, 1 Thl. Alkohol von 98 Proc. und $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure dargestellt; die nach 24 Stunden abgeschiedene obere Schicht wurde gewaschen und getrocknet. Das *Calcium-* und *Zinksalz* wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten. Die Octylsäure ist eben so wie der Alkohol, aus dem sie entsteht, mit der Octylsäure, resp. dem Octylalkohol von Zincke (2) identisch. Renesse fand die Angaben Zincke's bestätigt und ergänzte sie in einiger Hinsicht. Die erhaltenen Resultate, aus welchen sich die Identität von Caprylsäure und Octylsäure ergiebt, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt; die Siedepunkte sind sämmtlich mit ganz im Dampf befindlichen Quecksilberfaden bestimmt:

	Octylsäure.	*Caprylsäure.*
$C_8H_{16}O_2$	Siedet bei 757·8 mm Druck zwischen 235 u. 236°; schmilzt bei 16 bis 17°.	Siedet bei 761·7 mm Druck zwischen 236 u. 237°; schmilzt bei 16 bis 16·5°.
$C_2H_5 . C_8H_{15}O_2$	Ananasartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 768·2 mm Druck zwischen 207 u. 208°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8866, bei 16° = 0·8732.	Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 758·1 mm Druck zwischen 207 u. 208°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8871, bei 16° = 0·8730.
$Ba(C_8H_{15}O_2)_2$	Wasserfreie Blättchen. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 0·6101 Theile.	Wasserfreie Blättchen. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 0·6204 Theile.

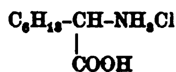
(1) Jahresber. f. 1873, 866. — (2) Jahresber. f. 1869, 370.

	Octylsäure.	*Caprylsäure.*
$Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$	Verliert das Krystallwasser bei 180°. Schwerer löslich als das Baryumsalz.	Verliert das Krystallwasser bei 180°. Viel schwerer löslich als das Baryumsalz.
$Zn(C_8H_{15}O_2)_2$	In kochendem Wasser etwas löslich. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in schönen Schuppen, die bei 186° schmelzen.	In kochendem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem Alkohol, aus dem es in glänzenden Schuppen krystallisirt. Schmilzt zwischen 135 und 136°.

E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) haben die zuerst von Erlenmeyer und Schöffer (2) aus Oenantholammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellte *Amidocaprylsäure* unter Anwendung absoluter Blausäure in gröfserer Menge gewonnen und eingehender studirt. Sie bildet weifse, perlmutterglänzende, neutral reagirende Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, und läfst sich unzersetzt verflüchtigen. Mit Salzsäure und Salpetersäure giebt sie krystallisirende Verbindungen von stark saurer Reaction. Als Nebenproduct bildet sich eine *Hydroxycaprylsäure,* die in gröfserer Menge aus Oenanthol, Blausäure und Salzsäure erhalten wird und farblose, bei 69·5° schmelzende Blättchen darstellt, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Das *Natronsalz* derselben ist krystallinisch und in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether; seine wässerige Lösung fällt Kalk-, Baryt-, Strontian-, Magnesia- und Zinksalze krystallinisch. Erlenmeyer und Sigel stellen nachstehende Formeln auf, in denen die Gruppe C_6H_{13} nach den Untersuchungen von Grimshaw und Schlorlemmer (3) über das Oenanthol als die *normale* anzusehen ist :



Amidocaprylsäure



salzs. Amidocaprylsäure



Hydroxycaprylsäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 697. — (2) Jahresber. f. 1859, 366. — (3) Jahresber. f. 1873, 609.

Wie aus dem α-Brombuttersäureäther (1) haben C. Hell und A. Wittekind (2) nun auch aus dem *Bromisobuttersäureäther* (3) durch mehrstündiges Erhitzen mit Silberstaub auf 120 bis 130° einen *Korksäureäthyläther* erhalten. Die Ausbeute ist am besten, wenn man zugleich etwas Methyljodid in die Röhren einschliefst, welches sich nicht weiter an der Reaction betheiligt. Aus dem zwischen 200 und 250° übergehenden Antheil des Reactionsproductes wird der Korksäureäther durch wiederholtes Fractioniren als eine bei 230 bis 231° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·012 bei 0°, 1·0015 bei 13·5° isolirt. Die daraus durch Verseifen dargestellte Korksäure, welche ihrer Entstehung nach als *Tetramethylbernsteinsäure* COOH-C(CH_3)$_2$-C(CH_3)$_2$-COOH zu bezeichnen ist, bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser kleine, harte, häufig kugelig zusammengeballte Aggregate, welche aus quadratischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden zu bestehen scheinen. Sie schmilzt bei 95° und erstarrt einige Grade tiefer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht flüchtig, sehr wenig bei 100°, bei höherer Temperatur sublimirt sie in breiten federförmigen Blättchen. Sie ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser äufserst leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich (100 Thl. Wasser von 11° lösen 2·2 Theile). Das *Ammonium-*, *Kalium-* und *Natriumsalz* sind ungemein leicht löslich, das *Baryum-*, *Calcium-* und *Bleisalz* weifse voluminöse Niederschläge, das *Kupfersalz* ein bläulichgrüner, das *Silbersalz* ein weifser, am Lichte sich rasch bräunender Niederschlag, der sich bei 10° in 2500 Thl. Wasser löst. Von der Korksäure von Arppe (4) ist die Tetramethylbernsteinsäure hiernach bestimmt verschieden, ebenso die Säure aus normalem Brombuttersäureäther, welche als *Diäthylbernsteinsäure* aufzufassen ist.

(1) Jahresber. f. 1873, 576. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 319. — (3) Siehe diesen Bericht S. 592. — (4) Jahresber. f. 1864, 377. In Bestätigung der Angaben Arppe's fanden Sie den Schmelzpunkt dieser in Nadeln krystallisirenden Säure bei 140°. In Aether und in Wasser (100 Th. lösen 0·5 Säure) ist sie schwer löslich. Ihr Silbersalz ist fast unlöslich, der Aethyläther siedet bei 260 bis 266°.

H. A. Kullhem (1) hat durch Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat dargestellten Caprylalkohol (Siedep. 179 bis 183°) nach bekannten Methoden in das Cyanür übergeführt und aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge *Isononylsäure* erhalten. Die vollständige Verseifung gelingt nur bei sehr anhaltendem Kochen, bei nur 10stündigem Kochen wurde fast ausschliefslich *Isononylamid* (2) erhalten. Die aus der Kalilösung nach dem Verdampfen des Alkohols durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde zuerst durch Destillation mit Wasserdampf, dann durch Destillation für sich gereinigt. Aus 500 g Caprylalkohol resultirten etwas über 100 g bei 240 bis 242° siedender Säure. Die *Isononylsäure* ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie reagirt deutlich sauer. Spec. Gew. bei 18° = 0·90325. Der corrigirte Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei 244 bis 246°. Sie wird bei — 11° noch nicht fest. Zur Darstellung des *Natriumsalzes* $C_9H_{17}NaO_2 + H_2O$ verdampft man eine warme alkoholische Lösung der Säure mit einer überschüssigen warmen Lösung von Natriumcarbonat zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol aus. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer geléeartigen, aus sphärischen Aggregaten zusammengesetzten Masse. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird es bei freiwilligem Verdampfen in feinen Nadeln, durch Zusatz gesättigter Kochsalzlösung als seifenartige Masse erhalten. Das *Kaliumsalz*, bei 140° $C_9H_{17}KO_2$, wird wie das vorige dargestellt und verhält sich ebenso; nur hinterbleibt es beim Eintrocknen der wässerigen Lösung als gelatinöse Seife. Das *Ammoniumsalz* ist nicht zu erhalten, da die Lösung der Säure in Ammoniak schon beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. Das *Calciumsalz* $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$ fällt aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Chlorcalcium als flockiger Niederschlag, der sich zu einem zähen, bald hart und

(1) Ann. Chem. **173**, 319. — (2) Dieser Bericht : Amide.

krystallinisch werdenden Klumpen zusammenballt. Es ist frisch gefällt in kaltem Wasser etwas löslich, in warmem schmilzt es zu einer klebrigen Masse und löst sich nur sehr unbedeutend. Es löst sich reichlich in warmem Alkohol und bleibt nach dem freiwilligen Verdampfen desselben als eine aus feinen Nadeln zusammengesetzte Salzmasse zurück. Das *Kupfersalz* bildet, durch Wechselzersetzung erhalten, einen grünen Niederschlag, der sich wie das Calciumsalz weiter verändert. Bei Behandlung mit kochendem Wasser schmilzt es und wird theilweise zersetzt. In warmem Alkohol löst es sich mit Zurücklassung eines grünen Pulvers (basisches Salz?); die Lösung hinterläſst beim Verdunsten grüne, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Warzen von sammtartigem Glanz, welche der Formel $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$ entsprechen. Das *Silbersalz* $C_9H_{17}AgO_2$ fällt als weiſser flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und beim Abkühlen in mikroskopischen Nadeln ausscheidet. Aehnlich verhält es sich gegen kochenden Alkohol. Der *Aethyläther* $C_9H_{17}O_2, C_2H_5$ bildet ein farbloses Oel von angenehmem Fruchtgeruch, welches unter 760 mm Druck bei 213 bis 215° (corr.) siedet und bei 17° das spec. Gew. 0·86406 besitzt. Die Säure ist nach den beschriebenen Eigenschaften verschieden von der Pelargonsäure und von der Nonylsäure von Franchimont und Zincke (1). Betrachtet man mit Schorlemmer (2) den Caprylalkohol aus Ricinusöl als Methylhexylcarbinol $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)CH_3$, so ist die Isononylsäure $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{<}\frac{COOH}{CH_3}$.

O. N. Witt (3) theilt aus einer angefangenen Untersuchung der *Sebacinsäure* Folgendes mit. Zur Darstellung der Säure läſst man ein Gemenge von Ricinusöl mit stärkster überschüssiger Natronlauge einige Stunden bei 40° stehen, trennt den entstandenen harten Kuchen von der geringen Flüssigkeitsmenge,

(1) Jahresber. f. 1872, 531. — (2) Jahresber. f. 1868, 448. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 219.

zerstampft, trocknet und erhitzt ihn in einem eisernen Gefäfs unter Umrühren so lange, bis der Geruch nach Caprylalkohol verschwindet und die Masse sich zu bräunen beginnt und schüttet den Rückstand sofort in kaltes Wasser (1). Aus der Lösung wird die Sebacinsäure durch Salzsäure gefällt. — Während die meisten sebacins. Salze der schweren Metalle unlöslich sind, löst sich frisch gefälltes *Kobaltcarbonat* in siedender wässeriger Sebacinsäurelösung. Die rosenrothe Lösung liefert, nachdem sich beim Erkalten die überschüssige Sebacinsäure ausgeschieden, beim Verdampfen krystallinische Krusten des in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlöslichen Salzes $C_{10}H_{16}O_4Co + 2H_2O$. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man dasselbe Salz theils in rosenrothen Körnern, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen, theils in rubinrothen prismatischen Krystallen. Es verliert bei 120° den gröfsten Theil seines Wassers, indem es sich prachtvoll violett färbt, den Rest erst bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung. Durch rasches Eindampfen der wässerigen Lösung wurden einmal schön violett gefärbte Krystalle des wasserfreien Salzes erhalten.

Nach E. Neison (2) bildet die durch Verseifen von Ricinusöl mit Aetznatron und Zersetzen des Natronsalzes dargestellte *Sebacinsäure* federige Krystalle oder kleine Schuppen, die sich in 22 Thl. kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie widersteht der Einwirkung von Salpetersäure, selbst bei stundenlangem Kochen und ebenso der von Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

E. Neison und J. Bayne (3) haben durch eine genauere Untersuchung der von W. Mayer (4) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Jalapin erhaltenen *Ipomaeïnsäure (Ipomsäure)* die schon vermuthete Identität dieser Säure mit der *Sebacinsäure* festgestellt. Zur Darstellung der Säure bewährte

(1) Erhitzt man zu lange, so erhält man statt Sebacinsäure eine braune amorphe unlösliche Säure vom Schmelzpunkt 45 bis 50°. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 180 (Corresp.). — (3) Chem. Soc. J. [2] 12, 729. — (4) Jahresber. f. 1852, 686; f. 1855, 697.

sich am besten folgendes Verfahren, obwohl es auch nur eine Ausbeute von 3 Proc. des angewendeten Jalapins ergab. Jalapin wird in geringen Quantitäten (25 bis 60 g) mit verdünnter Salpetersäure zu einer Paste angerührt und diese mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt. Sobald die heftige, mit starkem Aufschäumen verbundene Reaction vorüber ist, erhitzt man stärker bis zum Sieden und kocht unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure so lange, bis die letzten Spuren des dicken grünlichen Oels verschwunden sind. Die mit heifsem Wasser verdünnte und filtrirte Lösung setzt beim Abkühlen die Ipomsäure als voluminösen krystallinischen Niederschlag ab. Dieselbe wird ausgewaschen und zur Entfernung eines Kohlenwasserstoffs wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wobei sie in federartigen, nach dem Trocknen perlmutterglänzenden Krystallen, bisweilen auch in dünnen glänzenden Blättchen erhalten wird. Sie löst sich bei 100° in 50 Thl. Wasser, bei 85° in 100 Thl., bei 51° in 240 Thl., bei 23° in 700 Thl., bei 17° in 1000 Thl.; leicht in kaltem Alkohol und Aether, noch leichter in heifsem. Gegen Säuren verhält sie sich wie Sebacinsäure, ebenso gegen Alkalien und gegen Carbonate. Die wässerige sauer reagirende Lösung fällt Blei- und Silberlösung. Der Schmelzpunkt stieg bei wiederholtem Umkrystallisiren von 114° bis auf 126 und 127°. Die Analyse ergab $C_{10}H_{18}O_4$. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit einem Ueberschufs von Kalihydrat scheidet sich wie bei der Sebacinsäure das *saure Kaliumsalz* $C_{10}H_{17}KO_4$ als krystallinisches Pulver aus, während mit Natronhydrat selbst bei einem Ueberschufs von Säure das *neutrale Natriumsalz* $C_{10}H_{16}Na_2O_4$ — sehr kleine Krystallnadeln — erhalten wird. Ebenso stimmen das *saure* und *neutrale Baryumsalz*, von denen das erstere unter Anwendung eines Ueberschusses von Säure, das letztere vermittelst überschüssigen kohlens. Baryums dargestellt wurde, mit den entsprechenden Salzen der Sebacinsäure überein.

C. Hell und E. Medinger (1) berichten über das Vor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1216.

kommen von *Säuren im Rohpetroleum.* Das als „Mineralölsäure" bezeichnete Material, welches Sie untersuchten, war in der Petroleumraffinerie von G. Wagenmann in Wien durch Schütteln der als Leuchtöl dienenden Fractionen des wallachischen Steinöls vom spec. Gew. 0·740 bis 0·875 mit Natronlauge vom spec. Gew. 1·34 und Zersetzen der so entstehenden Seife vermittelst verdünnter Schwefelsäure nach vorgängiger Reinigung von anhängendem Petroleum gewonnen worden. Die rohe Säure, ein dunkelbraunes Oel, wurde zunächst nochmals mit Sodalösung behandelt und die gebildete Seife mehrmals durch Chlornatrium ausgesalzen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure vollkommen ausgewaschen. Die Trennung der verschiedenen, in dieser Säure vorauszusetzenden Gemengtheile gelang weder durch fractionirte Destillation, wobei stets partielle Zersetzung eintritt, noch durch fractionirte Fällung; wahrscheinlich in Folge der halbflüssigen Consistenz und des gänzlichen Mangels an Krystallisationsfähigkeit aller Salze dieser Säuren. Durch Ueberführung der Säuren in ihren Methyläther vermittelst Salzsäuregas und häufig wiederholte fractionirte Destillation der am niedrigsten siedenden Antheile konnte jedoch eine farblose, fruchtähnlich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit vom Siedep. 236 bis 240° (uncorr. und bei 739 mm) isolirt werden. Sie besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·939, bei 27° : 0·919, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, und wird durch alkoholisches Kali leicht und vollständig verseift. Die so erhaltene Säure bildet eine farblose, nun unzersetzt bei 258 bis 261° (uncorr. bei 741 mm) siedende Flüssigkeit von einem an den des Petroleums erinnernden Geruch. Spec. Gew. bei 0° : 0·982, bei 23° : 0·969. Sie ist bedeutend dickflüssiger als der Aether, wird aber selbst bei — 80° nicht fest. Sie ist eine verhältnifsmäfsig schwache Säure. Das *Ammoniumsalz* wird schon durch überschüssiges Wasser, noch leichter beim Eindampfen zersetzt. Die *Salze der Alkalien* besitzen die Consistenz der Schmierseife, das *Baryumsalz* ist von honigartiger, das *Blei-*, *Kupfer-* und *Zinksalz* von pflasterähnlicher Beschaffenheit. Nur das *Silbersalz* wurde fest erhalten. Die Analyse

40*

desselben, sowie des Methyläthers und der freien Säure führen zu der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ ($C_{11}H_{18}O_2$? $C_{11}H_{22}O_2$?) für letztere. Da sie weder mit Brom ein Additionsproduct bildet, noch von salpetriger Säure polymerisirt, noch auch von schmelzendem Kalihydrat verändert wird, so gehört sie wahrscheinlich nicht in die Reihe der Oel- und der Stearolsäure. Durch Salpetersäure entsteht kein Oxydationsproduct wie bei Fettsäuren, sondern wahrscheinlich ein Nitrosubstitutionsproduct. Hell und Medinger sind daher der Ansicht, dafs die fragliche Säure einer neuen Reihe angehört, über deren Constitution Sie Betrachtungen anstellen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

H. Schiff (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Berichtigung der älteren Analysen des *Laurostearins* von Marfson (2) und Sthamer (3) nach den neueren Atomgewichten auf die Formel $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(O . C_{12}H_{23}O)_3$ statt auf die bisher gebräuchliche $C_{27}H_{50}O_4$ führt, so dafs das Lorbeerfett wie alle anderen natürlichen Glycerinfette als normaler (dreisäueriger) Glycerinäther und zwar als *Trilaurylglycerin* zu betrachten ist.

K. Zaleski (4) hat bei einer genaueren Prüfung der von Walter (5) aus dem Behenöl erhaltenen *Moringasäure* gefunden, dafs dieselbe mit der *Oelsäure* identisch ist. Zur Untersuchung diente ein von Walter selbst dargestelltes Präparat. Die Identität mit Oelsäure wurde nachgewiesen durch Ueber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 781. — (2) Ann. Chem. Pharm. **41**, 332 (1842). — (3) Daselbst **53**, 396 (1845). Schiff standen, wie Er angiebt diese Quellen nicht zu Gebote und Er konnte der Rechnung daher nur die angegebenen Proc.-Zahlen, nicht die Originalzahlen der Analysen zu Grunde legen. Ich habe die letztere Rechnung ausgeführt. Sie ergiebt für die Analysen von

	Marfson			Sthamer					Mittel	ber.
C	73·20	73·46	73·15	73·54	73·29	73·35	73·48	73·38	73·36	73·35
H	11·69	11·55	11·71	11·53	11·46	11·39	11·28	11·16	11·47	11·60

S.

— (4) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 1013. — (5) Ann. Chem. Pharm. **60**, 271 (1846).

führung in *Elaïdinsäure* vermittelst salpetriger Säure (die gereinigte Säure schmolz bei 49°), durch Verwandlung in das von C. Overbeck (1) dargestellte Dibromid und Ueberführung desselben in *Stearolsäure* [Schmelzp. 48°; das Baryumsalz entsprach der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$], endlich durch Schmelzen mit Kali, wobei, wie aus Oelsäure, *Palmitinsäure* und *Essigsäure* entstand.

A. Hilger (2) fand bei Versuchen über die Darstellung von *öls. Quecksilber* aus Quecksilberoxyd und Oelsäure, dafs das anzuwendende Quecksilberoxyd auf nassem Wege bereitet und möglichst rasch getrocknet sein müsse. Die Temperatur der Oelsäure darf nicht über 70° betragen. Das Präparat bildet bis zu einem Gehalt von 15 bis 16 Proc. Quecksilberoxyd dickflüssige Massen von gelber bis rothbrauner Färbung. Bei steigendem Gehalt wird die Masse salbenartig (3) und bei Einführung von mehr als 30 Proc. Oxyd tritt sofort Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber ein. Die gleiche Zersetzung scheint auch bei längerem Aufbewahren von Präparaten geringeren Gehaltes einzutreten. Versuche, reines öls. Quecksilber durch Wechselzersetzung darzustellen, waren erfolglos.

A. Cailliot (4) hat die *Pimarsäure* (5) einer erneuten Untersuchung unterworfen. Löst man frischen Galipot nach dem Waschen mit kaltem Alkohol in dem doppelten Gewicht 85grädigen Alkohols bei 60° und kühlt die Lösung schnell ab, so scheidet sich die Pimarsäure in kleinen Krystallen aus, welche alle von Laurent angegebenen Eigenschaften, so auch den Schmelzp. 125° besitzen. Unter dem Mikroskop erscheinen

(1) Jahresber. f. 1866, 330. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 490; N. Rep. Pharm. **23**, 602. — (3) Ein käufliches Präparat von Hopkins & Williams, London, zeigte schon bei 10 Proc. Quecksilberoxyd salbenartige Consistenz, wahrscheinlich in Folge einer Beimischung von Palmitin- oder Stearinsäure, die sich für den therapeutischen Gebrauch empfehlen dürfte. — (4) Bull. soc. chim. [2] **21**, 387; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 484 (Corresp.). Die an letzterer Stelle gemachten Angaben weichen vielfach (auch in den Zahlen) von denen des im obigen Referat ausschliefslich benutzten Originals ab. — (5) Vgl. Duvernoy, Jahresber. f. 1868, 571.

sie als elliptische Blättchen, die sich allmählich in Achtecke verwandeln. Die alkoholische Lösung wirkt stark linksdrehend und zwar um so stärker, je verdünnter sie ist (die Drehung einer Lösung von 5·8 Proc. für den Strahl D beträgt — 92·7, einer Lösung von 24·8 Proc. — 78·6). Mehrmaliges Umkrystallisiren durch schnelle Abkühlung der Lösung in warmem Alkohol ändert die Eigenschaften der Pimarsäure nicht; löst man sie aber bis zur Sättigung in siedendem Alkohol und läfst die Lösung sehr langsam erkalten, so scheidet sie sich in harten Krusten ab, die sich nur schwierig wieder lösen : bei jeder derartigen Operation steigt der Schmelzpunkt und vermindert sich die drehende Kraft der Säure. Erhitzt man die alkoholische Lösung im zugeschmolzenen Rohr, so verliert sie ihre linksdrehende Kraft allmählich vollständig und wird schliefslich rechtsdrehend. Die so durch Kochen mit Alkohol veränderte Säure besteht aus drei Antheilen : 1) einer in kaltem Alkohol wenig löslichen rechtsdrehenden (Rotationskraft + 56°) Säure, *Dextropimarsäure*, welche oberhalb 200° schmilzt und in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt; 2) einer leichter löslichen linksdrehenden (Rotationskraft — 66°) Säure, welche bei 145° schmilzt und sich aus warmem Alkohol in Form von halben Ellipsen ausscheidet, die sich in dreieckige Blättchen und bisweilen in galmeiähnliche Krystalle umwandeln : Laurent's *Pyromarsäure*. 3) Aus einer schwach linksdrehenden Säure, welche bisher von den sie begleitenden Resten der beiden ersten nicht getrennt werden konnte. Dieselbe Veränderung, obwohl unvollständig, erleidet die Pimarsäure durch einfaches Lösen in Essigäther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl und besonders in Schwefelkohlenstoff. Die in letzterer Lösung befindliche Säure besitzt nur eine Rotationskraft von — 11·5 und, wenn man den Schwefelkohlenstoff verjagt und sie wieder in Alkohol löst, von — 37. Auch aus einer Lösung der Pimarsäure in heifser Sodalösung krystallisirt nicht pimars. Natron, wie Duvernoy angiebt, sondern dextropimars. und pyromars. Natron, während das Salz der oben erwähnten dritten Säure in der Mutterlauge bleibt.

Aromatische Säuren.

Bei der von Br. Radziszewski (1) beobachteten Bildung von *Stilben* durch Destillation von phenylessigs. Baryum mit Schwefel entweicht, wie neuere Studien von Br. Radziszewski und. A. Sokolowski (2) zeigten, viel Kohlensäure, während der Rückstand aus Kohle und Baryumsulfid besteht. Die Reaction läfst sich daher durch die Gleichung :

$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO_2)_2Ba + S_2 = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 + BaS + H_2S + 2CO_2$$

wiedergeben, welche jedoch mit der von Pfankuch (3) beschriebenen Bildung von *Tolan* (neben Baryumsulfat) bei der Destillation von *benzoës. Baryum* mit *Schwefel* in einem gewissen Widerspruch steht. Sie wiederholten daher den Versuch von Pfankuch, konnten aber weder Tolan noch Baryumsulfat erhalten (4), trotzdem Sie mehr als 2 kg benzoës. Baryum benutzten und den Schwefel bald in der theoretischen, bald in der 2-, 3- bis 4fachen Menge anwendeten. Die Reaction ist vielmehr eine sehr complicirte und liefert als Producte Benzol, Benzoësäure, Diphenyl, Benzophenon (Schmelzp. 46°, Siedep. 300°), dessen Menge um so gröfser war, je weniger Schwefel benutzt wurde, ein hochsiedendes Mercaptan, Baryumsulfid, Kohle, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Th. Zincke (5) fand die Beobachtung von Kekulé (6), wonach aus Orthojodtoluol mit Leichtigkeit Orthojodbenzoësäure erhalten werden kann, wenn man sich nur zur Oxydation der verdünnten Salpetersäure an Stelle des Chromsäuregemisches bedient, auch für das flüssige *Orthobromtoluol* bestätigt. Dasselbe wurde, so wie es aus dem rohen Bromtoluol durch Ausfrierenlassen des festen gewonnen wird, 2 Tage mit verdünnter Salpetersäure gekocht, der unangegriffene Theil durch Destilliren mit Wasserdampf, die beigemischte Parabrombenzoësäure durch

(1) Jahresber. f. 1873, 375. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 143. — (3) Jahresber. f. 1871, 434. — (4) Nach einer brieflichen Mittheilung an Radziszewski hat auch Znatowicz bei dieser Reaction kein Tolan, dagegen Benzaldehyd beobachtet. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1502. — (6) Dieser Bericht S. 382.

Auskrystallisiren entfernt und die im Filtrat enthaltene *Orthobrombenzoësäure* durch Neutralisiren, Abdampfen auf $^1/_4$ und Zusatz von Salzsäure gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres *Baryumsalzes*, welches leicht verwittert und trocken der Formel $(C_7H_5BrO_2)_2Ba$ entspricht, aus heifsem 80 proc. Alkohol gereinigt und aus heifsem Wasser krystallisirt stellt sie lange seideglänzende Nadeln dar, die bei 147 bis 148° schmelzen und leicht sublimiren Sie löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer — aber doch bei Weitem leichter als die beiden isomeren Säuren — in kaltem, reichlich in Alkohol, Aether, Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie so gut wie nicht flüchtig. Beim Schmelzen mit Kali gab sie nur Spuren von Salicylsäure neben einer anderen, noch nicht untersuchten Säure. Die aus *Metabromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° [Griefs (1)] nach der Methode von Richter (2) dargestellte Säure erwies sich mit der oben beschriebenen identisch, während Richter den Schmelzpunkt der so oder auch aus Anthranilsäure dargestellten Säure (3) zu 137 bis 138° fand. Auch beobachtete Richter beim Schmelzen derselben mit Kali die Bildung von Salicylsäure.

Metabrombenzoës. Baryum ist nach C. Böttinger (4) in Wasser ungemein schwer löslich, während sich das orthobrombenzoës. Salz zum Syrup verdunsten läfst, ohne dafs Abscheidung erfolgt. In gewöhnlichem Alkohol, namentlich heifsem, ist das Salz der Metasäure leichter löslich. Die letztere Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig; man darf sie nicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren (?). Die wässerige Lösung ihrer Salze röthet sich im Sonnenlichte. Bei ihrer Darstellung aus Benzoësäure, Brom und Wasser bilden sich gleichzeitig Spuren der Orthosäure.

V. v. Richter (5) hat Seine (6) Methode zur Synthese

(1) Jahresber. f. 1866, 457. — (2) Jahresber. f. 1871, 481. — (3) Daselbst, 482 u. 607. Hier noch als *Metabrombenzoësäure* bezeichnet. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1779, Anm. (1). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1145. — (6) Jahresber. f. 1871, 481.

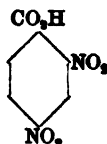
aromatischer Säuren auf das *Nitrodibrombenzol* angewendet und eine *Dibrombenzoësäure* erhalten, welche sowohl von der aus Benzoësäure durch Bromirung entstehenden, als von der Dibromdracylsäure Beilstein's und Geitner's (1) verschieden ist. Die Reaction des Cyankaliums auf das Nitrodibrombenzol (welches aus bei 89° schmelzendem Dibrombenzol dargestellt war und bei 84° schmolz) tritt schon bei 120° ein. Die durch Kochen des so erhaltenen Nitrils mit alkoholischer Kalilösung dargestellte Dibrombenzoësäure $C_7H_4Br_2O_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen, bei 151° schmelzenden Nadeln. Sie sublimirt unzersetzt. Das lufttrockene *Barymsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 6H_2O$ bildet kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Wärzchen und verliert sein Krystallwasser bei 130°. Das *Calciumsalz* krystallisirt undeutlich und entspricht über Schwefelsäure getrocknet der Formel $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Es wird ebenfalls bei 130° wasserfrei. Beide Salze sind leicht löslich, ebenso auch das *Kaliumsalz*.

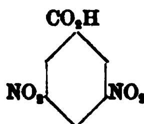
Wie C. Wurster (2) die aus Dinitrotoluol entstehende *Dinitrobenzoësäure*, so haben C. Wurster und G. Ambühl (3) auch die gewöhnliche, bei 202° schmelzende Dinitrobenzoësäure in das bei 63° schmelzende *Phenylendiamin* übergeführt, womit bewiesen ist, dafs dieses und somit auch das gewöhnliche Dinitrobenzol, aus welchem es durch Reduction entsteht, nicht der Parareihe angehören können (4). Sie erreichten Ihren Zweck dadurch, dafs Sie die zunächst durch Reduction erhaltene, von Voit (5) und Griefs (6) näher untersuchte *Diamidobenzoësäure*, welche, für sich allein der trockenen Destillation unterworfen, nach einer Angabe von Griefs (7), die Sie bestätigt fanden, unter Ammoniakentwicklung verkohlt, als salzsaures Salz mit überschüssigem Barythydrat destillirten. Das erhaltene Phe-

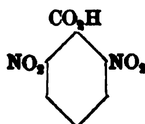
(1) Jahresber. f. 1865, 335. — (2) Dieser Bericht S. 378. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 213. — (4) Vgl. H. Salkowski, dieser Bericht S. 378. — (5) Jahresber. f. 1856, 467. — (6) Jahresber. f. 1870, 799. — (7) Jahresber. f. 1872, 780.

nylendiamin schmolz bei 62 bis 63° und siedete zwischen 268 und 276°.

P. Griefs (1) ist bei der Untersuchung des durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf *Ortho-* (früher *Meta-*) *Nitrobenzoësäure* (2) entstehenden Products zu sehr interessanten Resultaten gekommen. Er fand in demselben neben *Trinitroresorcin* (Styphninsäure) drei isomere *Dinitrobenzoësäuren* auf, von denen zwei neu sind. Die eine der letzteren, vom Schmelzpunkt 177°, giebt bei der Reduction die schon früher von Griefs (3) als *α-Diamidobenzoësäure* beschriebene Säure und durch trockene Destillation derselben das bei 140° schmelzende *Phenylendiamin*. Die andere, welche den Schmelzpunkt (202°) der gewöhnlichen [Cahours'schen (4)] Dinitrobenzoësäure besitzt, sich von dieser aber durch grofse Löslichkeit des Baryumsalzes unterscheidet, zerfällt bei der trockenen Destillation gerade auf in Kohlensäure und gewöhnliches Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 90°) und liefert bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure direct das bei 63° schmelzende Phenylendiamin. Die dritte Säure schmilzt bei 179° und giebt bei der Reduction ebenfalls direct das bei 63° schmelzende Phenylendiamin, weshalb sie höchst wahrscheinlich mit der Säure von Tiemann und Judson (5) identisch ist. Da nun auch noch eine dritte Dinitrobenzoësäure, nämlich die gewöhnliche (Cahours'sche), wie C. Wurster und G. Ambühl (vgl. den vorigen Artikel) fanden und Griefs bestätigte, nach der Reduction das bei 63° schmelzende Phenylendiamin liefert, so kann dieses nur die Stellung 1, 3 und die Dinitrobenzoësäuren, aus denen es entsteht, die Formeln

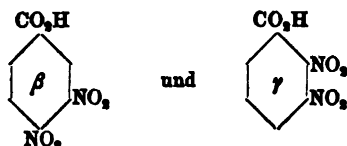






(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1223. — (2) Jahresber. f. 1872, 587; die Ausbeute an derselben beträgt nach neueren Versuchen gegen 20 Proc. der angewandten Benzoësäure. — (3) Jahresber. f. 1872, 728. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 533. — (5) Jahresber. f. 1870, 688; vgl. C. Wurster, dieser Bericht S. 383.

haben, von denen die erste der Säure von Tiemann und Judson (aus Dinitrotoluol), die zweite der gewöhnlichen, die dritte der neuen (aus Orthonitrobenzoësäure entstehenden) zukommt. Das von Griefs (1) aufgefundene Phenylendiamin vom Schmelzp. 99° entsteht aus *zwei* isomeren Diamidobenzoësäuren [β- und γ- von Griefs (2)], zu denen die zugehörigen Dinitrosäuren noch unbekannt sind; sie müfsten nach den Formeln



constituirt sein. Das dritte Phenylendiamin (Schmelzp. 140°) entsteht nur aus *einer* Dinitrobenzoësäure, ist also ein Paraderivat. Durch diese Thatsachen ist ein von jeder weiteren Voraussetzung als der der Ringformel unabhängiger Beweis für die „Stellung" nicht zur Parareihe gehöriger zweifach substituirter Benzolabkömmlinge geliefert. Die sich speciell für die drei Phenylendiamine, das gewöhnliche Dinitrobenzol u. s. w. ergebende Schlufsfolgerung befindet sich in vollständigem Einklange mit den Resultaten von Meyer und Wurster (3) und H. Salkowski (4). — Ueber die Darstellung und Eigenschaften der besprochenen Säuren möge hier noch Folgendes Platz finden. Zur Darstellung trägt man 1 Th. Orthonitrobenzoësäure allmählich in 10 Th. einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure ein, läfst noch etwa $^1/_4$ Stunde gelinde sieden und giefst in kaltes Wasser. Ein Theil der entstandenen Säuren scheidet sich sogleich als bald erstarrendes Oel ab, der Rest erst nach 3 bis 4 Wochen. Die Trennung derselben geschieht durch die Baryumsalze. Die *Styphninsäure* (5) wurde in scharf ausgebildeten, blafsgelben, sechseitigen Prismen von schwach adstrin-

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1872, 728. — (3) Jahresber. f. 1872, 684. — (4) Daselbst, 718. — (5) Schreder, Jahresber. f. 1871, 477.

girendem Geschmack erhalten. Der Schmelzpunkt (175°) und die Zusammensetzung des *Baryumsalzes* $C_6H(NO_2)_3O_2Ba$ + 3 H_2O (kleiner, gelber, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher rhombischer Prismen, die ihr Krystallwasser erst bei 200° verlieren) wurde übereinstimmend mit den Angaben von Stenhouse (1) gefunden. Die *1. 2. 5 Dinitrobenzoësäure* (2) scheidet sich aus der kalten wässerigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in gut ausgebildeten Prismen, aus der heiſs gesättigten Lösung als ein Oel ab, das erst nach und nach zu Krystallen erstarrt. Sie ist in heiſsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 177°, aber auch unter kochendem Wasser. Das *Baryumsalz* ist lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba$ + 4 H_2O und wird schon bei 115° wasserfrei. Es krystallisirt in fast weiſsen, länglich-sechsseitigen Blättchen, die sich schwer in heiſsem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Die Säure giebt reducirt, wie erwähnt, α-Diamidobenzoësäure. — *1. 2. 6 Dinitrobenzoësäure* löst sich in kochendem Wasser reichlich und scheidet sich daraus beim Erkalten als Brei feiner, verfilzter, weiſser Nadeln aus, die bei 202°, aber nicht unter Wasser schmelzen. Das *Baryumsalz*, lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba$ + 2 H_2O, bildet weiſse, höchst lösliche Nadeln. Es beginnt schon oberhalb 130° sich wie die freie Säure in Kohlensäure und Dinitrobenzol zu spalten und erleidet diese Zersetzung theilweise schon beim Einkochen seiner wässerigen Lösung. — Die *1. 2. 4 Dinitrobenzoësäure* krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, weiſsen, stark glänzenden spröden Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in oft zolllangen rhombischen Prismen und Tafeln. Sie schmilzt bei 179°, aber auch in kochendem Wasser. Ihre Löslichkeit gleicht der der 1.2.5 Säure. Dagegen ist das in weiſsen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirende Baryumsalz, lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba$ + 3 H_2O, schon in kaltem

(1) Jahresber. f. 1871, 477. — (2) CO_2H bei 1., so auch in den folgenden Formeln.

Wasser ziemlich leicht löslich. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst gegen 180°. — Die Reduction der beiden zuletzt besprochenen Säuren wurde schon erwähnt. Alle drei schmecken intensiv bitter.

H. Kolbe (1) theilte Weiteres über die Synthese (2) von *Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure* mit. Beim Auflösen von Natrium in heifsem Phenol im trockenen Kohlensäurestrome entsteht neben salicyls. Natron stets mehr oder weniger kohlens. Natron und Phenolnatrium. Kolbe beobachtete nun, dafs ein Product, welches sich besonders reich an Phenolnatrium und relativ arm an salicyls. Natron erwies, als es nochmals unter stärkerem Erhitzen mit Kohlensäure behandelt wurde, eine reiche Ausbeute an Salicylsäure lieferte. Diefs veranlafste Ihn zur Wiederaufnahme der früher mit Lautemann gemachten Versuche, Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure darzustellen. Das Resultat derselben entsprach der Voraussetzung. Nachdem B. Mohr festgestellt hatte, dafs die letztgenannte Reaction schon unter 100° beginnt, am raschesten und vollständigsten sich aber bei 170 bis 180° vollzieht, blieb Kolbe bei nachstehendem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure stehen. Man löst in käuflicher starker Natronlauge von bekanntem Gehalt so viel krystallisirtes Phenol, dafs das Natron und Phenol sich gerade sättigen (3), dampft die Lösung in einem flachen eisernen Gefäfs ein und erhitzt die resultirende, zuerst zähe Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Das so erhaltene trockene Phenolnatrium, welches stets röthlichgelb und sehr hygroskopisch ist, wird in einer metallenen Retorte langsam erhitzt und mit dem Einleiten der trockenen Kohlensäure begonnen, wenn die Temperatur im Innern des Retorteninhaltes etwa 100° erreicht hat.

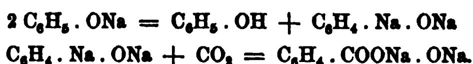
(1) J. pr. Chem. [2] 10, 89; Chem. Centr. 1874, 617 u. 632. — (2) Jahresber. f. 1873, 620. — (3) Bei Verabsäumung dieser Vorsichtmafsregel hat das resultirende Phenolnatrium ein anderes Ansehen und liefert auch viel weniger Salicylsäure.

Man läſst dann die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden gegen 180° erreicht hat. Erst nach längerem Einleiten fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt erhitzt man bis auf 220 bis 250° und unterbricht die Operation, sobald bei dieser Temperatur und beständigem Einleiten von Kohlensäure kein Phenol mehr übergeht. Der graulichweiſse Rückstand besteht aus *natriumsalicyls. (sog. basisch salicyls.) Natron*. Da ferner das abdestillirte Phenol genau die Hälfte des angewendeten beträgt, so verläuft die Reaction nach der Gleichung :



$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4.COONa.ONa + C_6H_5.OH;$$

und zwar ist Kolbe der Ansicht, daſs zuerst ein *Dinatriumphenol* $C_6H_4.Na.ONa$ entsteht, auf welches dann die Kohlensäure weiter einwirkt :



$$2\,C_6H_5.ONa = C_6H_5.OH + C_6H_4.Na.ONa$$
$$C_6H_4.Na.ONa + CO_2 = C_6H_4.COONa.ONa.$$

Das natriumsalicyls. Natron verändert sich selbst bei 300° nicht. Aus seiner dunkelbraunen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure als dicker Brei aus. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren und, falls sie absolut rein sein soll, dann noch durch Ueberführen in den Methyl- oder Aethyläther und Zersetzen desselben gereinigt. Bei Anwendung von Phenolcalcium oder Phenolbaryum an Stelle des Phenolnatriums erhält man dasselbe Resultat, jedoch geringere Ausbeute. Phenolkalium liefert dagegen je nach der angewendeten Temperatur *Salicylsäure* oder *Paraoxybenzoësäure* oder ein Gemenge beider. Hartmann fand, daſs bei 4stündigem Erhitzen desselben bei Wasserbadwärme im trockenen Kohlensäurestrome nur Spuren einer sich als Salicylsäure erweisenden Säure entstehen. Bei 135 bis 145° bilden sich groſse Mengen Salicylsäure, aber keine Paraoxybenzoësäure; bei 170 bis 210° dagegen, wenn man mit dem Einleiten der Kohlensäure nicht vor 170° beginnt, fast absolut reine Paraoxybenzoësäure (1). Genau zu denselben Producten

(1) Bei einem letzten, unter Erhitzung auf 220 bis 260° angestellten Ver-

gelangte Ihle, als Er Kalium und Kohlensäure bei den entsprechenden Temperaturen auf Phenol einwirken liefs. Die auch früher schon (1) hierbei beobachtete Bildung von Salicylsäure ist also *nicht* auf einen Natriumgehalt des Kaliums zurückzuführen. Andererseits fand Mohr, dafs Phenolnatrium sowohl bei 200 bis 220°, als bei 240 bis 280° immer nur Salicylsäure ohne eine Spur Paraoxybenzoësäure gab. Für die Natur des entstehenden Productes ist also nicht allein die angewendete Temperatur, sondern auch die Natur des angewendeten Metalles mafsgebend. In welcher Weise Kolbe dieses Resultat durch die Formeln der drei Oxybenzoësäuren, welche sich auf Seine, von der Kekulé's bekanntlich vollständig abweichende Ansicht von der Constitution des Benzols stützen, zu erklären sucht, müssen wir hier unerörtert lassen. Ebenso kann hier nur auf die Versuche hingewiesen werden, welche Derselbe mit Bezug auf die von Ihm beobachtete *gährungs-* und *fäulnifswidrige Wirkung* der Salicylsäure anstellte, sowie auf ähnliche Versuche von W. Knop (2), J. Müller (3) und F. v. Heyden (4), welch Letzterer die Salicylsäure nach der Kolbe'schen Methode fabrikmäfsig darstellt.

In einem Aufsatze, betitelt „chemischer Rückblick auf das Jahr 1874" theilt H. Kolbe (5) folgende Resultate einer Untersuchung von Ost über das *Verhalten der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen Alkalihydrate* mit : 1) 1 Mol. *Salicylsäure* mit 2 bis $2^1/_2$ Mol. Kalihydrat auf 220° erhitzt liefert sog. basisch-paraoxybenzoës. Kali, Phenol und kohlens. Kali. 2) 1 Mol. Salicylsäure mit 3 Mol. Kalihydrat bis 250° erhitzt erfährt keine Veränderung; bei 300° erfolgt vollständige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure. 3) 1 Mol. Salicylsäure mit 4 Mol. Kalihydrat bleibt bei 270° unverändert; bei 300° er-

such resultirte weder Salicylsäure noch, wie es scheint, Paraoxybenzoësäure, sondern eine in Wasser leichter lösliche, noch nicht näher untersuchte Säure. — (1) Jahresber. f. 1873, 621. — (2) J. pr. Chem. [2] **10**, 351. — (3) Daselbst, 444. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1525 (Corresp.). — (5) J. pr. Chem. [2] **10**, 451.

folgt partielle Zersetzung ohne Bildung von Paraoxybenzoësäure. 4) 1 Mol. Salicylsäure mit 6 Mol. Kalihydrat längere Zeit auf 300° erhitzt erleidet keine Veränderung. 5) 1 Mol. Salicylsäure vereinigt sich mit 2 Mol. Natronhydrat zu sog. basischem Salz, welches bis 300° sich nicht verändert. 6) 1 Mol. salicyls. Natron mit 2 Mol. Natronhydrat $^1/_4$ Stunde auf 300° erhitzt zerfällt nur partiell in Phenolnatrium und kohlens. Natron. 7) 1 Mol. salicyls. Natron mit 3 bis 6 Mol. Natronhydrat $^1/_4$ Stunde auf 300° erhitzt zersetzt sich fast völlig in Phenolnatrium und kohlens. Natron. 8) 1 Mol. salicyls. Natron mit 7 Mol. Natronhydrat auf 300° erhitzt bleibt fast ganz unverändert. 9) *Paraoxybenzoësäure* verhält sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen genau wie Salicylsäure; mit Natronhydrat erleidet sie keine Veränderung, aufser bei Anwendung von 3 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Paraoxybenzoësäure, wobei nach längerem Erhitzen kleine Mengen Phenol nachweisbar sind. — Hält man hiermit zusammen, dafs salicyls. Natron beim Erhitzen auf 220° sog. basisches salicyls. Natron, Kohlensäure und Phenol, salicyls. Kali dagegen basisches paraoxybenzoës. Kali liefert (während bei 150° noch keine Spur Paraoxybenzoësäure entsteht), und ferner, dafs trockenes Phenolkalium, bis 150° im Kohlensäurestrom erhitzt in salicyls. Kali, bis 220° dagegen in paraoxybenzoës. Kali übergeht, so folgt, dafs bei der zur Ortsbestimmung der Atome im Molekül benutzten beliebten Methode des Schmelzens mit Kalihydrat oder Natronhydrat für die Natur der resultirenden Verbindungen drei Momente von wesentlicher Bedeutung sind : 1) die Natur des zum Schmelzen verwendeten Alkalis, 2) die angewendete Gewichtsmenge, 3) die Schmelztemperatur.

L. B. Hall (1) hat beim Nitriren von Salicylsäure neben der gewöhnlichen *Nitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 228° noch zwei andere erhalten. Die bisher bekannte Säure ist die schwerlöslichste. Aus ihrer mit Baryt neutralisirten Mutterlauge kry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1320.

stallisirte das Baryumsalz der *zweiten*, bei 124° schmelzenden Säure. Dieselbe bildet lange farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothblaue Färbung. Das *Kaliumsalz* derselben $C_6H_3(NO_2)OK$. COOK bildet lange gelbe, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln, ebenso das *Magnesiumsalz* $C_6H_3(NO_2)O$. COOMg, 3 H_2O, welches sein Krystallwasser erst bei 190° verliert. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)OH . COO]_2Ba$; krystallisirt aus der gesättigten Lösung in Schuppen, aus der verdünnten in zarten Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich. *Bleisalz* $C_6H_3(NO_2)O$. COOPb; gelber, in heißem Wasser wenig löslicher Niederschlag. *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)OH$. COOAg; glänzende, bräunliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Die *dritte* Nitrosalicylsäure wurde aus den Mutterlaugen des Baryumsalzes der zweiten erhalten und bildet lange farblose, wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218°; ihr *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)OH . COO]_2Ba + 4 H_2O$ derbe, harte, hellgelbe Krystallkrusten. Es verliert sein Wasser vollständig erst bei 180°.

E. Demole (1) hat die Angabe von Lautemann (2), daß *Oxysalicylsäure* aus *Jodsalicylsäure* bei trockener Destillation ein Gemisch von wenig *Hydrochinon* mit viel *Brenzcatechin* liefert, einer genaueren Prüfung unterworfen. Er fand in Uebereinstimmung mit Liechti (3), daß reine Monojodsalicylsäure nicht, wie Lautemann angiebt, bei 196°, sondern bei 184°, und reine aus derselben durch Schmelzen mit Kali dargestellte Oxysalicylsäure nicht bei 193°, sondern bei 183° schmilzt. Er ist der Ansicht, daß das Resultat Lautemann's bedingt worden sei durch einen Gehalt der von Letzterem verarbeiteten Jodsalicylsäure an Dijodsalicylsäure (4). Reine *Dijodsalicylsäure* liefert nämlich, wie Demole fand, beim Schmelzen mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1486. — (2) Jahresber. f. 1861, 397. — (3) Jahresber. f. 1870, 692 u. 696. — (4) Demole meint, daß die Analysen und Schmelzpunktbestimmungen Lautemann's an verschiedenen Präparaten ausgeführt sind.

Kali neben Oxysalicylsäure *Protocatechusäure* (1), wodurch sich die Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation erklärt. In der That fand Er, dafs auch aus unreiner, bei 180 bis 186° schmelzender Jodsalicylsäure ein Gemisch von Oxysalicylsäure und Protocatechusäure erhalten wird. Aber auch die durch Constanz des Schmelzpunktes und fractionirte Löslichkeitsbestimmungen (welche eine Löslichkeit in 53 Th. Wasser von 16° ergaben) als absolut rein erkannte Oxysalicylsäure giebt bei der Destillation neben Hydrochinon mitunter etwas Brenzcatechin.

P. Weselsky (2) hat die von Ihm (3) angekündigten *jodirten Säuren* genauer beschrieben. Das Jodirungsverfahren, welches dem vermittelst Jod allein oder Jod und Jodsäure bei Weitem vorzuziehen ist, bestand darin, dafs in die mit Alkohol von 90 Volproc. bereitete Lösung abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd eingetragen wurde, und zwar in drei Versuchsreihen 1, 2 und 4 Mol. Jod auf 1 Mol. der Säure. Die Flüssigkeit erwärmt sich bei der Reaction, jedoch nicht über 40°; äufsere Wärme anzuwenden war nie erforderlich. 1) *Jodsalicylsäuren*. Bei Anwendung von 1 Mol. Jod auf 1 Mol. Salicylsäure entsteht neben *Monojodsalicylsäure* ($2 C_7H_6O_3 + 2 J_2 + HgO = 2 C_7H_5JO_3 + HgJ_2 + H_2O$) stets *Dijodsalicylsäure*. Man trennt sie von einander vermittelst der Baryumsalze, nachdem etwas gelöstes Quecksilberjodid durch Verdunsten der alkoholischen Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Sodalösung abgeschieden ist. Mit 2 Mol. Jod entsteht vorwiegend Dijodsalicylsäure. Die Eigenschaften beider Säuren fand Weselsky übereinstimmend mit der Beschreibung Lautemann's (4). Des Letzteren *Trijodsalicylsäure* konnte weder bei Anwendung von 3 Mol., noch von 4 Mol. Jod, welche nicht mehr vollständig entfärbt wurden, erhalten werden. *Nitrojodsalicylsäure* entsteht neben *Nitrodijodphenol* (5) beim Behandeln von Nitrosalicyl-

(1) Gallussäure wurde hierbei *nicht* beobachtet (vgl. Lautemann). — (2) Ann. Chem. **174**, 99. — (3) Jahresber. f. 1873, 621. — (4) Jahresber. f. 1861, 393; vgl. den vorhergehenden Artikel. — (5) Dieser Bericht S. 465.

säure mit Jod und Quecksilberoxyd. Die Lösung des aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällten Rohproductes in kohlens. Kali liefert zuerst das Kaliumsalz des Nitrodijodphenols, dann das der *Nitrojodsalicylsäure* $C_7H_4J(NO_2)O_3$. Letztere bildet feine gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_7H_2K_2J(NO_2)O_3 + 3H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in kleinen orangerothen Nadeln. Das schwerer lösliche *saure Kaliumsalz* $C_7H_3KJ(NO_2)O_3 + 2H_2O$ bildet kleine orangegelbe Warzen. Die entsprechenden *Baryumsalze* stellen fast mennigrothe Nadeln dar; das saure hat die Formel $[C_7H_3J(NO_2)O_3]_2Ba + 6H_2O$. — Aus Oxybenzoësäure entsteht immer nur *Monojodoxybenzoësäure* neben *Dijodphenol*, dessen relative Menge mit der des angewendeten Jods steigt. Man trennt beide mit siedendem Wasser, welches das Dijodphenol gröfstentheils ungelöst läfst. Die Säure bildet feine, meist zu Gruppen vereinigte Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, völlig in siedendem. Eine Dijodsäure ist nicht zu erhalten. *Nitrojodoxybenzoësäure* $C_7H_4J(NO_2)O_3$ stellt citrongelbe, in Wasser schwer, in heifsem Weingeist leicht lösliche Kryställchen dar; das *saure Baryumsalz* $[C_7H_3J(NO_2)O_3]_2Ba + 6H_2O$ dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln. — Aus Paroxybenzoësäure entsteht je nach der angewendeten Menge Jod *Mono-* oder *Dijodparaoxybenzoësäure*, welche beide schon von Peltzer (1) beschrieben sind, daneben etwas *Trijodphenol*, welches früher für eine Tetrajodsäure gehalten wurde. Weselsky fand die Angaben Peltzer's bestätigt. — *Nitrojodparaoxybenzoësäure* aus Nitroparaoxybenzoësäure bildet citrongelbe leichte Nadeln, das *neutrale Baryumsalz* $C_7H_2BaJ(NO_2)O_3 + 2H_2O$ kurze zinnoberrothe Nadeln mit grünem Metallglanz, das *saure Baryumsalz* $(C_7H_3J(NO_2)O_3)_2Ba + 4H_2O$ glänzende, morgenrothe, flache Nadeln und Tafeln. Neben dieser Säure entsteht gleichzeitig das oben beschriebene *Paradijodnitrophenol*, dessen (bei 120° der Formel $C_6H_2KJ_2(NO_2)O$ entsprechendes) *Kalisalz* zuerst herauskrystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1868, 556.

Um weiteren Aufschluſs über die Constitution der *Dioxybenzoësäure* aus Disulfobenzoësäure (1) zu erlangen, unterwarfen L. Barth und C. Senhofer (2) das Kaliumsalz der letzteren mit Cyankalium der Destillation und erhielten hierbei ein Nitril, welches nach der Reinigung durch Umkrystallisiren und Sublimiren den Schmelzpunkt 158 bis 159° besaſs. Genau dasselbe Nitril wurde auch aus *Benzoldisulfosäure* erhalten, welche nach Hofmann und Buckton (3) dargestellt war und beim Schmelzen mit Kali fast die theoretische Menge Resorcin lieferte. Beide Nitrile gaben mit alkoholischer Kalilösung reine *Isophtalsäure*. Betreffs der hieran geknüpften, noch zu keiner Entscheidung führenden Betrachtungen über die Constitution der Dioxybenzoësäure verweisen wir auf die Abhandlung. Die Schlüsse, welche Barth und Senhofer aus Ihren Versuchen über die Benzoldisulfosäure ziehen, sind weiter unten (4) besprochen.

J. Stenhouse (5) erhielt beim Erhitzen von *Protocatechusäure* mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° eine chlorhaltige Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff farblose Nadeln bildet.

Nach H. R. Procter (6) absorbirt eine mit schwach alkalisch reagirendem arsens. Kali oder Natron versetzte Lösung von *Gallussäure* Sauerstoff aus der Luft und wird intensiv grün (noch in Verdünnungen von 1 : 20000 deutlich). Verdünnte Säuren verwandeln die Farbe in purpurroth, starke in blaſsgelb; nur die erstere Färbung wird durch Alkalien wieder in Grün übergeführt. Oxydirende Agentien bewirken im Allgemeinen Bräunung, reducirende Entfärbung. Gerbsäure (7) giebt die

(1) Jahresber. f. 1872, 542. — (2) Ann. Chem. **174**, 235; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 221; Monit. scientif. [3] **4**, 833. — (3) Jahresber. f. 1856, 516. — (4) Dieser Bericht, aromatische Sulfosäuren. — (5) Ann. Chem. **177**, 190; Chem. News **29**, 95. — (6) Chem. Soc. J. [2] **12**, 509; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 43. — (7) Die Angabe in dem Referat in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 598 ist hiernach zu berichtigen.

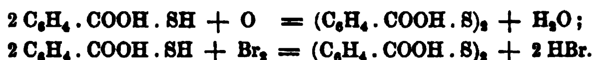
Reaction *nicht*, Pyrogallussäure verhindert sie. Flückiger (1) bemerkt hierzu, dafs diese Reaction nur von der schwachen alkalischen Reaction des arsens. Alkalis abhängt und ebenso durch die Phosphate, Borate, Silicate und Carbonate der Alkalien, sowie durch jedes freie Alkali hervorgerufen wird, vorausgesetzt, dafs dessen Menge nicht zu grofs ist. Eine andere von Flückiger zur Unterscheidung der Gallussäure von Gerbsäure empfohlene Reaction (gegen oxydfreie Eisenvitriollösung mit und ohne Zusatz von essigs. Natron) ist schon von Wackenroder (2) beschrieben.

Nach J. Stenhouse (3) entsteht beim Erhitzen von *Gallussäure* mit überschüssigem Brom auf 100° unter Kohlensäureentwicklung *Tribrompyrogallol*. Während man beim Erhitzen von *Tannin* mit käuflichem, nicht getrocknetem, überschüssigem Brom auf 100° ebenfalls Tribrompyrogallol erhält, bildet sich unter gleichen Umständen bei Abwesenheit von Wasser eine dunkelbraune amorphe Masse. Dieses Verhalten des Tannins bestätigt die Ansicht Schiff's (4), dafs Tannin Digallussäureanhydrid ist.

Eine von Fr. Frerichs (5) ausgeführte neue Untersuchung der von Hübner und Upmann (6) dargestellten *Thihydro-*, *Dithio-* und *Bromthihydrobenzoësäure* hat zu einer wesentlichen Berichtigung der früheren Angaben geführt. Den Ausgangspunkt bildete das ausgezeichnet und deutlich einheitlich krystallisirende saure sulfibenzoës. Natrium (7). Die hieraus nach früher beschriebener Methode dargestellte *(Meta- ?) Thihydrobenzoësäure* C_6H_4 . SH . COOH bildet, im trockenen Kohlensäurestrom sublimirt, farblose zarte Blättchen vom Schmelzpunkt 146 bis 147°, ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die trockene Säure ist an der Luft unzersetzt flüchtig, die feuchte geht dagegen leicht in die unten beschriebene Di-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 83. — (2) Gmelin's Handbuch 6, 815. — (3) Ann. Chem. 177, 189; Chem. News 29, 95. — (4) Jahresber. f. 1871, 628. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 792. — (6) Jahresber. f. 1870, 691. — (7) Bezüglich der Nomenclatur vgl. Jahresber. f. 1873, 656, Anm. (2).

thiobenzoësäure über. Die Salze der Säure wurden meistens aus der Ammonsalzlösung durch doppelten Austausch gewonnen. Die Schwerlöslichkeit und Farbe einiger derselben spricht dafür, dafs das Metall zunächst an den Schwefel gebunden ist. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4 . COOH . S)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet einen fast weifsen, das *Kupfersalz* $C_6H_4 . S(CuOH) . COOH$ einen grünen, das *Silbersalz* $C_6H_4 . COOH . SAg$ einen citrongelben, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag. Das *Bleisalz* $C_6H_4 . COOH . S(PbOH) + 2H_2O$ oder $C_6H_4 . CO_2 . Pb . S + 3H_2O$ (1) wird unmittelbar aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Thihydrobenzoësäure durch essigs. Blei als citrongelber Niederschlag gefällt. Das *Quecksilbersalz* $(C_6H_4 . COOH . S)_2Hg$ scheidet sich aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in der freien Säure als haarfeine farblose Nadeln ab. — *(Meta-?)Dithiobenzoësäure* $\begin{matrix} C_6H_4 . COOH . S \\ | \\ C_6H_4 . COOH . S \end{matrix}$ (2) entsteht sehr leicht aus der Thihydrobenzoësäure auf oben angegebene Art oder bei der Behandlung mit Bromwasser :



$$2\,C_6H_4 . COOH . SH + O = (C_6H_4 . COOH . S)_2 + H_2O;$$
$$2\,C_6H_4 . COOH . SH + Br_2 = (C_6H_4 . COOH . S)_2 + 2\,HBr.$$

Sie ist schon von Hübner und Upmann [als Thihydrobenzoësäure (3)] beschrieben und mit der von Griefs (4) durch Zersetzung der Goldchloridverbindung der Diazobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure identisch. Sie bildet einen

(1) Laut Druckfehlerverzeichnifs. — (2) Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dafs unter dem Namen *Dithiobenzoësäure* bereits eine ganz andere Säure von Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. f. 1868, 582) beschrieben ist. — (3) Diefs ergiebt sich wenigstens aus den Eigenschaften der Säure, während Frerichs sagt : „Diese Säure ist schon von Hübner und Upmann ganz rein dargestellt worden, es konnten daher fast alle schon bekannten Angaben über diese Säure bestätigt werden“ und ferner angiebt, das Verhalten der (von H. und U.) untersuchten Thihydrobenzoësäure hätte darauf hingewiesen, „dafs sie mit Dithiobenzoësäure *verunreinigt* sei“. Auch die Säure von Ador (Jahresber. f. 1871, 609) ist nach den angegebenen Eigenschaften nicht Thihydrobenzoësäure, sondern Dithiobenzoësäure. — (4) Jahresber. f. 1870, 690.

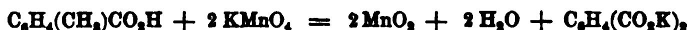
in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag und schmilzt bei 242 bis 244°. Die Salze wurden durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz als unlösliche Niederschläge erhalten und erinnern nicht mehr an die Metallsalze der Benzolsulfhydrate. *Baryumsalz* $(C_6H_4 . S . COO)_2Ba + 3 H_2O$, enthält nach langem Verweilen über Schwefelsäure nur $2^1/_2 H_2O$; weifs. *Kupfersalz* $[C_6H_4 . S . COO(CuOH)]_2 + 5 H_2O$; von hellblauer Farbe. *Bleisalz* $(C_6H_4 . S . COO)_2Pb + H_2O$; weifser Niederschlag. *Silbersalz* $C_6H_4 . S . COOAg + 3 H_2O$; gelblichweifs. Entsteht *nicht* aus der freien Säure und Silbernitrat. Das *Quecksilbersalz* konnte nicht rein erhalten werden. — *Metabrom-(ortho-?)thihydrobenzoësäure* $C_6H_3Br . SH . COOH$ wurde aus dem flüssigen Bromsulfobenzoësäurechlorid (?) durch Einwirkung von Wasserstoff dargestellt und bildet zarte, farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallblätter von gröfserer Beständigkeit als die Thihydrobenzoësäure; ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 192 bis 194°. Das *Bleisalz* $C_6H_3Br . COOH . S(PbOH) + 2 H_2O$ oder $C_6H_3Br . COO . Pb . S + 3 H_2O$ fällt aus dem Ammonsalze durch Bleiacetat als citrongelber, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

P. Jannasch und A. Dieckmann (1) erhielten durch Oxydation von Bromparaxylol (aus krystallisirendem Paraxylol)(2) *Parabromtoluylsäure*. Zur Darstellung derselben tröpfelt man in eine Lösung von 5 bis 10 g Chromsäure in 100 g Eisessig das Bromxylol, erwärmt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, fällt mit Wasser, destillirt unzersetztes Bromxylol mit Wasserdämpfen ab und wäscht die abfiltrirte Säure aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, schwierig in kochendem und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden, bei 203·5 bis 204° schmelzenden Nadeln. Sie sublimirt in glänzenden länglichen Blättern. Sie ist wahrscheinlich iden-

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 83. — (2) Dieser Bericht S. 387.

tisch mit der von L a n d o l p h (1) aus Bromcymol erhaltenen Säure. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4 H_2O$ krystallisirt in kurzen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bedeutend leichter in heifsem. Das *Calciumsalz* $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 3 H_2O$ bildet kurze, harte, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist in Wasser etwas leichter löslich als das Baryumsalz.

Der bisher noch fehlende directe Uebergang von der Salicylsäurereihe zur Reihe der Phtalsäure ist von W. W e i t h (2) durch Oxydation der *Orthotoluylsäure zu Phtalsäure* aufgefunden worden. Diese Reaction gelingt bei Anwendung einer alkalischen Lösung der Orthotoluylsäure und einer Lösung von *Kaliumpermanganat* als Oxydationsmittel. Die benutzte reine Orthotoluylsäure war aus Orthotolylsenföl (3) erhalten und schmolz bei 102°. Sie wurde in Natronlauge gelöst und mit etwas mehr Kaliumpermanganat, als der Gleichung :



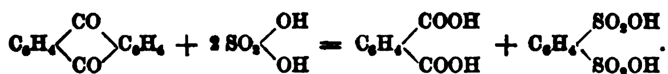
$$C_6H_4(CH_3)CO_2H + 2 KMnO_4 = 2 MnO_2 + 2 H_2O + C_6H_4(CO_2K)_2$$

entspricht, etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die noch grüne Lösung durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Phtalsäure betrug 85 bis 90 Proc. vom Gewicht der angewendeten Orthotoluylsäure. Die Reaction beruht darauf, dafs Phtalsäure in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nur schwierig angegriffen wird. Durch Chromsäuremischung wird die Orthotoluylsäure aus Orthotolylsenföl ebenso wie nach F i t t i g und R a m s a y (4) die aus Orthotoluolsulfosäure dargestellte vollständig verbrannt. Dasselbe wies P. J a n n a s c h (5) für die Orthotoluylsäure aus Orthoxylol (6) nach.

W. W e i t h und R. B i n d s c h e d l e r (7) beobachteten bei der fabrikmäfsigen Darstellung von Anthrachinonsulfosäure die

(1) Jahresber. f. 1872, 555. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1057. — (3) Jahresber. f. 1873, 616. — (4) Daselbst, 624. — (5) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 110. — (6) Jahresber. f. 1872, 366. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1106.

Bildung erheblicher Mengen von *Phtalsäure*. Im Fabrikbetriebe wird 1 Th. gereinigtes Anthrachinon mit 3 bis 4 Th. rauchender Schwefelsäure in einem mit Abzugsrohr versehenen Kessel auf 270° erhitzt. In dem Abzugsrohr verdichtet sich das Phtalsäureanhydrid, dessen Menge oft bis 10 Proc. des angewendeten Chinons beträgt. Dasselbe Resultat wurde im Kleinen mit völlig reinem Anthrachinon erhalten. Weith und Bindschedler geben für diese Bildung der Phtalsäure, in welcher Sie einen directen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des Anthrachinons als Keton der Phtalsäure sehen, die Gleichung:



$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}C_6H_4 + 2\,SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} + C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2OH}{SO_2OH}.$$

Die hiernach zu erwartende Benzoldisulfosäure müſste in den Mutterlaugen der Alizarinfabrikation in Form eines Dioxybenzols enthalten sein. Bisher wurde in denselben nur Benzoësäure aufgefunden.

J. Schreder (1) theilte Seine (2) Versuche über die *Oxydationsproducte des Colophoniums* ausführlicher mit. In eine aufwärts gerichtete Retorte von 10 l Inhalt bringt man 100 g gepulvertes Colophonium und 2 l Salpetersäure (1 Vol. käufliche concentrirte Säure auf 2 Vol. Wasser) und erhitzt zum Sieden. Das Colophonium schmilzt, wird bald unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen und bildet einen orangegelben zähen Schaum. Nach 6 bis 8 stündigem Sieden fügt man abwechselnd neues Harz und concentrirte Salpetersäure zu, bis man etwa 1 kg Harz in der Retorte hat, deren Inhalt stets im Sieden erhalten wird. Dieſs nimmt etwa 14 Tage in Anspruch. Die weingelbe Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz sich nur trüben, aber keine klumpige Harzausscheidung geben darf, wird dann abdestillirt, bis der Rückstand leicht zu schäumen beginnt. Diesen gieſst man noch heiſs in das 10fache Volum kalten Wassers, trennt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen firniſsartigen Harz und verdampft zur Syrupconsistenz. Nach

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 93. — (2) Jahresber. f. 1873, 629.

einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, der vermittelst des Aspirators und poröser Thonplatten von der syrupösen Mutterlauge befreit und dann mit viel Wasser ausgekocht wird. Beim Abkühlen des Auszugs scheidet sich *Isophtalsäure* in feinen Nadeln aus, bei weiterem Concentriren zunächst noch etwas derselben Säure, dann eine Krystallisation von *Trimellithsäure*, welche durch Aufnehmen in Weingeist und Krystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die so erhaltene Trimellithsäure (durchschnittlich 30 g aus 500 g Colophonium) schmolz bei 218° (1), ihr *Anhydrid* (2) bei 157°. Mit Kalkmilch eingedampft und erhitzt gab sie Benzol. Das lufttrockene *Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 4H_2O$ (1) und verlor bei 160° $3H_2O$. Das *Silbersalz* $C_9H_3Ag_3O_6$ (bei 120° getrocknet) ist ein weifser, ziemlich lichtbeständiger, in viel Wasser löslicher Niederschlag. Aus der oben erwähnten syrupösen Mutterlauge konnte weiter kein krystallisirter Körper erhalten werden, doch gab sie nach nochmaliger Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine kleinere Menge einer Rohkrystallisation, die zum kleineren Theile aus Trimellithsäure, der Hauptsache nach aus *Terebinsäure* (3) bestand. — Im Anschlufs hieran hat Schreder auch *Terpentinöl* oxydirt, indem Er in 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4, welche mit 2 Vol. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt war, allmählich und unter Anwendung eines Rückflufskühlers 1 Vol. Terpentinöl eintrug, nach Beendigung der ersten stürmischen Reaction so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen nachgofs, bis das Oel verharzt war und endlich unter Entfernung des Kühlers so lange mit neuen Mengen Salpetersäure kochte, bis das Harz oxydirt und durch einen weifsen Schlamm ersetzt war. Letzterer besteht aus roher *Terephtalsäure* (4). Die davon getrennte Mutterlauge

(1) Vgl. Baeyer, Jahresber. f. 1869, 589. — (2) Jahresber. f. 1878, 684. — (3) Schon von Bromeis, Ann. Chem. Pharm. 37, 297 (1842), als Oxydationsproduct des Colophoniums beschrieben. — (4) Aus 5 kg Terpentinöl wurden so 200 g reine Terephtalsäure gewonnen. Williams [Jahresber. f. 1878, 607, Anm. (6)] erhielt *keine* Terephtalsäure.

liefert nach der Abscheidung eines Harzes durch Wasserzusatz und nochmaliges Eindampfen zur Syrupconsistenz *Terebinsäure.*

Das *Chlorid* der *Terephtalsäure* schmilzt nach J. Schreder (1) bei 78° und siedet bei einer nicht mehr genau bestimmbaren Temperatur. Es besitzt einen stechenden zimmtähnlichen Geruch. *Isophtalsäure* verflüssigt sich beim Erwärmen mit Phosphorchlorid; destillirt man nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung, so erhält man das Chlorid als ein bei 276° siedendes, schnell erstarrendes Oel. Nach der Rectification ist dasselbe fast geruchlos und schmilzt bei 41°.

J. Schreder (2) hat die *Schwefelverbindungen der isomeren Phtalsäuren* nach der von Kekulé (3) aufgefundenen und von Weselsky (4) auf die Bernsteinsäure angewendeten Methode dargestellt, welche darin besteht, das entsprechende Säurechlorid zuerst mit Phenol in den Phenyläther umzuwandeln und diesen dann durch KSH zu zersetzen. Das scheinbar kürzere Verfahren, das Säurechlorid direct mit KSH umzusetzen, ergab Schreder kein so günstiges Resultat. *Thiophtalsäure*: Der *Phtalsäurephenyläther* $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$ wird leicht erhalten durch Erhitzen von Phtalylchlorid (Siedep. 268°) mit der berechneten Menge Phenol bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung und Umkrystallisiren des Productes aus heifsem Alkohol. Er bildet kleine verwachsene farblose Prismen, die bei 60° schmelzen und unverändert destilliren. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, unter Bildung von *Dinitrophenol* und *Nitrophtalsäure.* Eine heifse alkoholische Lösung des Aethers löst die berechnete Menge Kaliumsulfhydrat unter Rothfärbung sogleich auf. Nach Beendigung der Reaction durch viertelstündiges Erwärmen fügt man Aether zu, wodurch ein Theil des gebildeten thiophtals. Kalis nebst Verunreinigungen als ein rothes Oel gefällt wird. Die davon abgegossene farblose Flüssigkeit

(1) In der unten citirten Abhandlung; vgl. Warren de la Rue und Müller, Jahresber. f. 1861, 423. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 704. — (3) Jahresber. f. 1867, 392. — (4) Jahresber. f. 1869, 588.

wird zum gröfsten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, wodurch Phenol gefällt wird, und nach Entfernung desselben mit Salzsäure angesäuert. Die hierdurch in feinen Nadeln ausgeschiedene Säure wird durch Destillation gereinigt, wodurch man sie als farbloses, sofort erstarrendes Oel erhält. Die letzten Spuren von freiem Schwefel lassen sich jedoch nur durch Schmelzen mit fein vertheiltem Silber oder Quecksilber beseitigen. Nunmehr krystallisirt die Substanz aus Alkohol in prächtigen, oft mehrere Zoll langen, gebrechlichen Nadeln. Sie ist ein Anhydrid der Thiophtalsäure $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}S$ und ihre Bildung erhellt aus den Gleichungen :



$$C_6H_4(COOC_6H_5)_2 + 2\,KSH = C_6H_4(COSK)_2 + 2\,C_6H_5.OH;$$



$$C_6H_4(COSK)_2 + 2\,HCl = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}S + 2\,KCl + H_2S.$$

Thioterephtalsäure : Der auf analoge Art dargestellte *Terephtalsäurephenyläther* (1) krystallisirt aus heifsem Alkohol sehr schnell in feinen farblosen, bei 191° schmelzenden Nadeln. Die Zersetzung desselben mit KSH verläuft wie oben; auf Aetherzusatz fällt alles thioterephtals. Kali als rother Schlamm. Die daraus isolirte Säure $C_6H_4(COSH)_2$ bildet nach der Reinigung ein amorphes, weifses, nicht unzersetzt flüchtiges Pulver. — *Thioisophtalsäure* entsteht auf gleiche Art aus dem *Isophtalsäurephenyläther*, welcher feine lange, bei 120° schmelzende Nadeln bildet, durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung. Auf Zusatz von Aether scheiden sich gelbe Nadeln des Kalisalzes der Thiosäure ab. Diese selbst, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, bildete ein Oel.

T. Slawik (2) hat die Producte der *Elektrolyse* und der *Oxydation* der *Phenylessigsäure* untersucht. *Neutrales Kaliumphenylacetat* in wässeriger Lösung vom spec. Gew. 1·11 lieferte am positiven Pole 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Kohlensäure, am negativen 2 Vol. Wasserstoff. Nach zweistündiger Ein-

(1) Bezüglich des Chlorids der Tere- und Isophtalsäure vgl. S. 651. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1051.

wirkung des von 4 Bunsen'schen Elementen gelieferten Stroms reagirte die Flüssigkeit am positiven Pol sauer und roch nach Bittermandelöl, die am negativen Pol alkalisch. Nach 12 Stunden hatte sich aus ersterer ein braunes Harz ausgeschieden; in der Flüssigkeit wurde nur Phenylessigsäure nachgewiesen. — Bei der Elektrolyse einer alkalischen, 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Säure enthaltenden Lösung von 1·15 spec. Gew. wurden im Wesentlichen dieselben Erscheinungen beobachtet. Das Verhältnifs der am positiven Pol ausgeschiedenen Gase (Sauerstoff und Ozon) zu dem am negativen ausgeschiedenen Wasserstoff war anfänglich 1 : 4·5, zuletzt 1 : 4. Die am positiven Pol abgeschiedene braune Masse gab an Aether zwei, in reinem Zustande farblose Körper vom Schmelzpunkt 90 bis 93° und 115° ab. Das Filtrat davon enthielt Phenylessigsäure und vielleicht geringe Mengen von Benzylalkohol. — Die Zersetzung einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Phenylessigsäure verläuft sehr langsam und liefert am positiven Pole 3 Vol. Gas (Sauerstoff und Kohlenoxyd [?]) auf 2 Vol. Wasserstoff am negativen. Nach längerer Einwirkung scheidet die Lösung am positiven Pole Phenylessigsäure ab, wird darauf schwach gelb und entwickelt den Geruch nach Benzaldehyd. — Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Phenylessigsäure in alkalischer Lösung wurde *Benzoësäure*, beim Durchleiten von Ozon, das mittelst des Houzeau'schen (1) Apparates dargestellt wurde, durch eine gleiche Lösung eine braune, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit erhalten, aus welcher jedoch nur Phenylessigsäure und harzige Producte isolirt wurden.

T. Slawik (2) hat *Phenylessigsäurebenzyläther* $C_6H_5 . CH_2 . CO . O . CH_2 . C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumphenylacetat (3) dargestellt. Derselbe bildet eine hellgelbe, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·101 und dem Siedep. 317 bis 319°, un-

(1) Jahresber. f. 1872, 125. — (2) In der im vorstehenden Artikel citirten Abhandlung. — (3) Im Original steht Kaliumacetat.

löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch längeres Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird er in Phenylessigsäure und Benzylalkohol zerlegt.

W. Körner und P. Corbetta (1) haben zur Ermittelung der Constitution der *Phloretinsäure* dieselbe zunächst in Methyl- resp. Aethylphloretinsäure übergeführt und diese der Oxydation unterworfen. Zur Darstellung der *Methylphloretinsäure* verfährt man am besten folgendermaſsen : Phloretinsäure (1 Mol.) und Kalihydrat ($2^1/_2$ Mol.) werden, jedes für sich in möglichst wenig völlig wasserfreiem Methylalkohol gelöst, die Lösungen vermischt und zur Trockne eingedampft. Zu der trockenen Salzmasse, die sich in einem Kolben befindet, der mit einem am anderen Ende durch 30 bis 40 cm Quecksilber abgesperrtem Rückfluſskühler verbunden ist, läſst man durch einen Hahntrichter zuerst Methylalkohol und dann überschüssiges Methyljodid (wenigstens 3 Mol.) in kleinen Antheilen hinzutreten, indem man vor jedem neuen Zusatz das Nachlassen der freiwillig eintretenden Erhitzung abwartet. Schlieſslich wird die Reaction durch gelindes Sieden während einiger Stunden beendet, der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung enthält etwas methylphloretins. Kali, dessen Säure (nach Verjagung des Aethers) durch Salzsäure gefällt wird; die ätherische Lösung hinterläſst beim Verdampfen den *Methylphloretinsäuremethyläther* $C_8H_8(OCH_3)(CO_2CH_3)$ als dickflüssiges bräunliches Oel, das bald erstarrt und durch Destillation mit Wasserdampf leicht farblos erhalten wird. Derselbe bildet groſse glänzende Tafeln, schmilzt etwas über 38°, siedet so gut wie unzersetzt bei 278° und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, der jedoch bei der Destillation verschwindet, falls diese nicht im Vacuum ausgeführt wird. Die aus dem Aether durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellte *Methylphloretinsäure* krystallisirt aus heiſsem Alkohol in groſsen spieſsigen Krystallen, aus der wässerigen Lösung bei langsamem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1731.

Verdunsten in kleinen Prismen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser (1 Th. in 900 Th. von 25°), beträchtlich leichter in siedendem und sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 103·4°. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie ist einbasisch und bildet schön krystallisirende Salze. Das *Baryumsalz* krystallisirt beim langsamen Abkühlen seiner nicht zu concentrirten Lösung in 2 bis 3 mm breiten, mehrere cm langen farblosen Blättchen; es enthält 2 Mol. Wasser, die es bei 140° verliert. Das *Kaliumsalz* krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung in kugelförmig gruppirten Nadeln. Die *Aethylphloretinsäure* wird auf analoge Art dargestellt. Bei Anwendung von Aethylbromid an Stelle von Aethyljodid entsteht fast nur äthylphloretins. Kali. Die Säure krystallisirt aus Wasser in blendend weifsen cholestearinähnlichen Schuppen, schmilzt bei 106·5° und sublimirt schon unter 100°. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Ihre Salze sind denen der methylirten Säure aufserordentlich ähnlich. — Beim Eintragen von Methylphloretinsäure (10 g) in eine kalte Mischung von Kaliumdichromat (36 g), Schwefelsäure (64 g) und Wasser (72 g) tritt eine äufserst stürmische Reaction ein. Das Product derselben ist *Anissäure* oder bei gemäfsigterer Reaction deren Aldehyd. Ebenso wurde aus der Aethylphloretinsäure *Aethoxydracylsäure* mit allen von Ladenburg und Fitz (1) angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. 195°) erhalten. Es folgt hieraus, dafs die Phloretinsäure nur *eine* kohlenstoffhaltige Seitenkette enthält und demnach als Phenolpropionsäure $C_6H_4(OH) . CH_2 . CH_2 . COOH$ oder als Phenolisopropionsäure $C_6H_4(OH) . CH\langle{}^{CH_3}_{COOH}$ anzusehen ist, wobei das Hydroxyl zu jener Seitenkette dieselbe Stellung einnimmt, wie in der Anissäure.

E. Paternò und Fileti (2) erhielten aus sich als homogen erweisender *Nitrocuminsäure* zwei verschiedene Amidosäuren, welche bei 104·4° schmelzende Schuppen und bei 129°

(1) Jahresber. f. 1866, 389. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 81 (Corresp.); nach einer Privatmittheilung.

schmelzende Nadeln bildeten, und aus diesen zwei isomere Oxysäuren.

Die *Constitution der Piperinsäure* ist der Gegenstand einer weiteren Abhandlung von R. Fittig und W. H. Mielck (1) gewesen. Nachdem für die Piperonylsäure, das Oxydationsproduct der Piperinsäure, durch synthetische Versuche (2) die schon früher (3) aufgestellte Formel $C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\text{—}COOH$ bewiesen war, ergab sich für die Piperinsäure mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\text{—}C_5H_5O_2$, in welcher die Kette $C_5H_5O_2$ den Rest einer in die Sorbinsäurereihe gehörenden Säure $C_5H_6O_2$ darstellt und bei möglichst normaler Constitution dieser Kette die weiter aufgelöste Formel :



$$C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\text{—}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH.$$

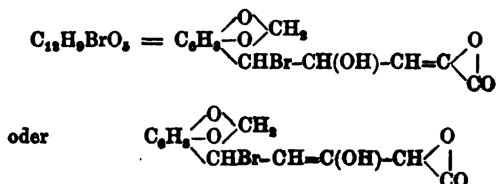
Dieselbe fand vollkommene Bestätigung in der genaueren Untersuchung der bei der Einwirkung von Brom auf Piperin- und Hydropiperinsäure entstehenden Producte (4). 1) *Einwirkung von Brom auf Piperinsäure.* Suspendirt man 1 Mol. zerriebene Piperinsäure in trockenem, durch Eis gekühltem Schwefelkohlenstoff und setzt allmählich 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu, so wird das Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt und die Piperinsäure in ein weißes, in Schwefelkohlenstoff wenig lösliches Pulver verwandelt. Dieses ist das *Tetrabromid* der *Piperinsäure (Tetrabrompiperhydronsäure)* $C_{12}H_{10}Br_4O_4$. Dasselbe erleidet bei 100° noch keine wesentliche Zersetzung, schmilzt aber bei 160 bis 165° unter Zersetzung und ziemlich stürmischer Gasentwicklung zu einem dickflüssigen braunen Liquidum. In Aether und Alkohol löst es sich schon in der Kälte leicht auf, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden, da es hierbei

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 134. — (2) Jahresber. f. 1871, 623; f. 1873, 627. — (3) Jahresber. f. 1870, 722. — (4) Jahresber. f. 1869, 596.

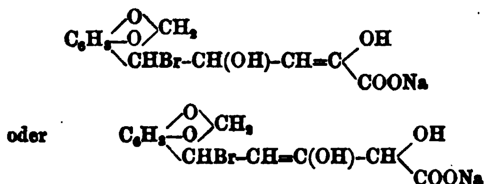
partiell in eine amorphe zähe Masse (wahrscheinlich ein Aether des Tetrabromids oder eines Zersetzungsproductes desselben) übergeht. Behandelt man das Tetrabromid mit kalter verdünnter Natronlauge oder kocht man es mit kohlens. Natrium, so tritt alles Brom als Bromnatrium aus und es entsteht *Piperonal*, welches durch Erwärmen oder Ausschütteln mit Aether in reichlicher Menge gewonnen werden kann. Kocht man das Tetrabromid dagegen mit Wasser, so verwandelt es sich in ein Oel, welches beim Erkalten erstarrt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose glänzende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Prismen vom Schmelzp. 136° liefert. Dieselbe, früher (1) durch successive Einwirkung von Brom und kohlens. Natrium auf Piperinsäure erhaltene Verbindung entsteht auch beim Behandeln des Tetrabromids mit einer *kalten* Sodalösung. Sie besitzt die Formel $C_{12}H_8Br_2O_4$, welche einer Dibrompiperinsäure entsprechen würde, ist indessen ganz anders als letztere constituirt, da sie in kohlens. Natrium ganz unlöslich ist und selbst von ziemlich concentrirter Kalilauge anfänglich nicht verändert wird, mithin keine Säure ist. Sie ist vielmehr als ein lactidartiges Anhydrid $C_6H_3{\langle}^{-O}_{-O}{\rangle}CH_2$, $-CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH{=}C{\langle}^{O}_{CO}{\rangle}$ oder

$C_6H_3{\langle}^{-O}_{-O}{\rangle}CH_2$, $-CHBr\text{-}CH{=}CBr\text{-}CH{\langle}^{O}_{CO}{\rangle}$ aufzufassen, welchem Fittig und Mielck den Namen *Dibrompiperinid* ertheilen. Erwärmt man sie nämlich mit Natronlauge oder kocht anhaltend mit kohlens. Natron, so zerfällt sie vollständig in Piperonal und Bromwasserstoff (resp. Bromnatrium) (2), unterwirft man sie dagegen der gemäfsigten Einwirkung von kohlens. Natron (3), so wird ein intermediäres Product, *Bromoxypiperinid* :

(1) Jahresber. f. 1869, 597. — (2) Was aus den übrigen Kohlenstoffatomen der Seitenkette entsteht, konnte nicht ermittelt werden. Essigsäure und Oxalsäure wurden *nicht* aufgefunden. — (3) 4 g $C_{12}H_8Br_2O_4$ wurden sehr fein



erhalten, welches nach dem Abfiltriren von etwas unveränderter ursprünglicher Bromverbindung und Entfernung des Piperonals, welches stets durch vollständige Zersetzung eines anderen Theils der letzteren entsteht, durch Ausschütteln mit Aether, in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Säuert man dieselbe an, so scheidet sich zuerst ein geringer, brauner, amorpher Niederschlag ab, von dem man schnell abfiltrirt. Aus dem Filtrat setzt sich die neue Verbindung allmählich in kleinen Krystallen ab, kann ihm jedoch auch durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Sie ist in der alkalischen Flüssigkeit in der Form eines Natriumsalzes:



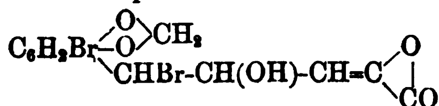
enthalten, dessen Säure jedoch, durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, sofort in das oben formulirte Anhydrid übergeht. Das Bromoxypiperinid krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen oder schwach gelblichen, glänzenden durchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. 131·5 bis 132°, aus siedendem Wasser in kleinen, harten, gelblichen Krystallen. Es ist schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem und in Aether. Von

gepulvert und mit 250 g Wasser zum Sieden erhitzt, dann 50 cbcm einer siedend heifsen 25 procentigen Sodalösung hinzugesetzt, die Flüssigkeit zwei Minuten lang im Sieden gehalten und dann durch Eingiefsen in ein mit Eis umgebenes Gefäfs rasch abgekühlt.

letzterem erfordert sie bei 10° 100 Theile zur Lösung. Die Krystalle gehören nach Reusch dem monoklinen System an und zeigen die Combination ∞P, ∞P$\grave{\infty}$, 0P, P$\grave{\infty}$, — $^1/_2$ P, mit tafelförmiger Ausbildung nach ∞P$\grave{\infty}$. Winkel der Axen a : c = 119°16′, Axenverhältniſs a : b : c = 0·8005 : 1 : 1·1954 (1). Die Ebene der optischen Axen fällt in die Symmetrieebene. Das chemische Verhalten des Bromoxypiperinids ist fast vollständig das des Dibrompiperinids. Es besitzt keine sauren Eigenschaften, wird aber durch Alkalien allmählich unter Rothfärbung und Bildung von Piperonal zersetzt. — Die zweite früher beschriebene Bromverbindung, welche bei der Einwirkung einer ätherischen Bromlösung auf Piperinsäure entsteht und welcher damals die Formel $C_9H_9Br_3O_6$ beigelegt wurde, ist, wie die weitere Untersuchung ergab, ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Br_4NaO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Auf Zusatz von Salzsäure zu seiner kalten wässerigen Lösung scheidet sich die entsprechende Säure $C_{12}H_{10}Br_4O_5$ als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag ab. Dieselbe ist als ein Substitutionsproduct einer gesättigten Säure $C_{12}H_{14}O_4$, der „Piperhydronsäure" aufzufassen und als *Tetrabromoxypiperhydronsäure* zu bezeichnen. Sie ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, gut ausgebildeten Krystallen, die sich schon oberhalb 100° zu zersetzen anfangen und bei 155° unter heftigem Aufschäumen zu einer bräunlich-gelben Masse schmelzen. Beim Uebergieſsen mit kohlens. Natrium verwandelt sie sich augenblicklich in das schwer lösliche Natriumsalz, bei längerem Stehen damit tritt Gelbfärbung, beim Kochen Zersetzung unter Bildung von *Monobrompiperonal* ein. Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_9Br_4O_5)_2Ca + 2H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur verdünnten Lösung des Natriumsalzes in kleinen weiſsen glänzenden, schwer löslichen Blättchen ab. Das *Baryumsalz* $(C_{12}H_9Br_4O_5)_2Ba + 3H_2O$

(1) Gemessene Winkel : ∞P : ∞P = 110°9′, P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ = 87°36′, ∞P : 0P = 113°38′.

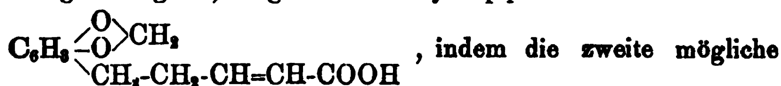
gleicht dem Calciumsalz, ist aber noch schwerer löslich. Beide werden schon bei 90° wasserfrei. Auch zwischen der Tetrabromoxypiperhydronsäure und ihrem Endzersetzungsproduct, dem Monobrompiperonal, läfst sich durch gemäfsigte Einwirkung von kohlens. Natrium (ähnlich wie bei der Darstellung des Bromoxypiperinids) die Reaction noch einmal zum Stillstand bringen und liefert dann *Dibromoxypiperinid* $C_{12}H_8Br_2O_5$. Dieses wird durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung in grofsen wohlausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 181 bis 182·5° erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und Aether. Es ist keine Säure und wird in der Kälte von Sodalösung nicht verändert; beim Erwärmen damit entsteht Monobrompiperonal. Die Tetrabromoxypiperhydronsäure leitet sich von einem gebromten Piperinsäuretetrabromid $C_6H_2Br{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ $\diagdown C_4H_4Br_4\text{-}COOH$ her und besitzt entweder die Formel $C_6H_2Br{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ $\diagdown CHBr\text{-}CH(OH)\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH$ oder $C_6H_2Br{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ $\diagdown CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH(OH)\text{-}CHBr\text{-}COOH$; ebenso ist das Dibromoxypiperinid entsprechend :



oder $C_6H_2{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ $\diagdown CHBr\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}CH{<}^{O}_{CO}$. — Durch Erwärmen von Monobrompiperonal mit übermangans. Kalium entsteht die gut krystallisirende, bei 204 bis 205° schmelzende und unzersetzt sublimirbare *Monobrompiperonylsäure* $C_8H_5BrO_4$. — 2) *Einwirkung von Brom auf Hydropiperinsäure* (1). Hierbei wird

(1) Foster, Jahresber. f. 1862, 272.

(nach dem Verfahren der Darstellung des Piperinsäuretetrabromids) *Dibrompiperhydronsäure* $C_{12}H_{12}Br_2O_4$ erhalten. Dieselbe löst sich nicht in Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff, leicht in Aether, woraus sie in Drusen kleiner farbloser Krystalle vom Schmelzp. 135 bis 136° krystallisirt. Bei etwa 150° zersetzt sie sich. Beim Auflösen in warmem Alkohol tritt partielle Zersetzung ein. Das Dibromid löst sich leicht und ohne Veränderung in kalter Sodalösung; beim Kochen damit tritt Zersetzung, aber ohne Bildung von Piperonal ein. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird auch weder Piperonal noch sonst ein flüchtiger Körper erhalten; die Lösung scheidet beim Eindampfen *piperins. Natrium* ab. Aus diesem Verhalten des Dibromids (welches dem der Dibromide der Säuren der Acrylsäurereihe völlig analog ist) folgt für die Hydropiperinsäure die Formel

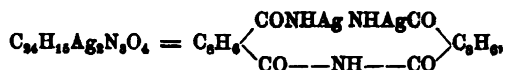


, indem die zweite mögliche Formel durch das vorerwähnte Nichtauftreten des Piperonals ausgeschlossen ist, da dieses gegen die Bindung von Brom an die mit dem Benzolkern direct verbundene CH-Gruppe im Dibromid spricht. Im Einklange mit dieser Formel steht das Verhalten der Hydropiperinsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat. Fittig und Mielck erhielten hierbei *Protocatechusäure* und *Essigsäure*. — Bezüglich der Interpretation der einzelnen Reactionen und der näheren Begründung der im Obigen gebrauchten aufgelösten Formeln mufs auf das Original verwiesen werden.

Ueber die durch Oxydation des *Acenaphtens* (1) entstehende *Naphtalsäure* (2) theilen A. Behr und W. A. van Dorp (3) Weiteres mit. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, nur

(1) Acenaphten schmilzt nach neueren, an grofsen Quantitäten ausgeführten Bestimmungen von Behr und van Dorp bei 95° und erstarrt am eingetauchten Thermometer bei 93½°; es siedet, wenn die Scala sich ganz im Dampf befindet, bei 277·5°. — (2) Jahresber. f. 1873, 680. — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 263.

wenig in Aether, reichlich in schwach erwärmtem Alkohol; erhitzt man jedoch die alkoholische Lösung zum Kochen, so scheiden sich rasch lange flache Nadeln des Anhydrids aus. Dieses ist in Alkohol und Benzol schwer löslich und sehr beständig; Brom und kochende rauchende Salpetersäure verändern es nicht, in kalter Schwefelsäure löst es sich zu einer gelben, blau fluorescirenden Flüssigkeit, von kochender wird es nur zum kleinen Theil in die Sulfosäure übergeführt. — *Salze der Naphtalsäure. Kaliumsalz*; ist nicht $C_{12}H_6O_4K_2 + 2^1/_2 H_2O$, sondern $C_{12}H_6O_4K_2 + C_2H_6O$. Durch Kochen und Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum erhält man es wasserfrei. Das *Natriumsalz* $C_{12}H_6O_4Na_2$ wird, auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, als weifses, wasser- und alkoholfreies Pulver erhalten. *Ammoniumsalz*, $C_{12}H_6O_4(NH_4)_2 + C_2H_6O$; scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zur alkoholischen Lösung von Naphtalsäure sogleich in dünnen glänzenden Blättchen aus. Kocht man seine wässerige Lösung ein, so scheiden sich feine Nadeln von Naphtalsäureanhydrid aus; daneben entsteht ein stickstoffhaltiger, leichter, löslicher Körper vom Schmelzp. 245° und *Naphtalimid* $C_{12}H_7NO_2$. Letzteres erhält man leicht rein durch einstündiges Kochen von Naphtalsäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak unter Ersetzung des Verdampfenden. Es wird so in feinen, gut ausgebildeten Prismen erhalten, die über 288° schmelzen und in sehr hoher Temperatur unzersetzt sublimiren und destilliren. Es löst sich schwer in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in langen Nadeln, noch schwerer in Benzol. In verdünntem warmem Kali löst es sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten sowie auf Zusatz von Säuren, wie es scheint unverändert, in Nadeln aus. Versetzt man seine Lösung in heifsem Alkohol mit alkoholischer Silbernitratlösung und dann mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Anfangs gallertartiger, später krystallinischer Niederschlag von der Formel:



dessen Bildung sich durch die Gleichung :



$$2\,C_{12}H_7NO_2 + Ag_2O + NH_3 = C_{24}H_{15}Ag_2N_3O_4 + H_2O$$

veranschaulichen läfst. Das *Strontiumsalz*, welches spiefsige Krystalle bildet und das *Calciumsalz* $C_{12}H_6O_4Ca + H_2O$, kleine kugelförmige Krystallaggregate, werden wie das *Baryumsalz* (1) dargestellt. Das *Aluminiumsalz* $(C_{12}H_6O_4)_3Al_2 + H_2O$ fällt aus der heifsen Lösung des Kalisalzes durch Alaunlösung als flockiger, beim Kochen nadelförmig werdender Niederschlag. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Durch Zersetzung desselben mit Methyljodid wird der *Methyläther* erhalten, welcher Prismen vom Schmelzp. 102 bis 103° bildet. Eine verdünnte Lösung von naphtals. Kali (1 : 200) giebt mit Lösungen von Pb, Ag, Hg, Cu sogleich eine Fällung, mit Al, Ca, Sr, Ba erst beim Kochen, mit Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni erst beim Kochen oder 24 stündigem Stehen. Magnesialösungen werden auch beim Kochen nicht gefällt, Chlorammonium bewirkt hierbei Ausscheidung von Anhydrid.

Nach M. Blumenthal (2) geht *Naphtalsäure* (3) beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in ihr Anhydrid über. — *Monobromnaphtalsäure* $C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$ erhielt Blumenthal durch Oxydation von Monobromacenaphten (4) mit chroms. Kalium und Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Benzol in weifsen Nadeln und schmilzt bei 210°. Auch sie geht beim Stehen im Vacuum in ihr Anhydrid über. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht das *Imid* $C_{10}H_5Br\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$, das in gelben Säulen sublimirt und oberhalb 265° schmilzt.

O. Doebner (5) hat aus dem Cyandiphenyl (6) eine *Diphenylcarbonsäure* dargestellt, welche mit der von G. Schultz (7) aus Paradiphenylbenzol erhaltenen identisch ist. Beim Kochen des Cyandiphenyls mit alkoholischem Kali scheidet sich zuerst

(1) Jahresber. f. 1878, 681. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1098 u. 1095. — (3) Jahresber. f. 1878, 680. — (4) Dieser Bericht S. 411. — (5) Ann. Chem. Pharm. 172, 109. — (6) Dieser Bericht bei „Nitrile“. — (7) Jahresber f. 1878, 685.

ein schwer löslicher Körper, offenbar das Amid der Säure ab, welcher bei fortgesetztem Kochen wieder verschwindet. Den Schmelzpunkt der Säure fand Doebner bei 218 bis 219°, die weiteren Eigenschaften wie Schultz sie angegeben. Das *Baryumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ba$ fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Chlorbaryum als körnig-krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag. Aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen. Das *Calciumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ca$ wird wie das Baryumsalz erhalten und gleicht diesem fast in jeder Beziehung. Das *Magnesiumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Mg$ fällt nur aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch Magnesiumsulfat. Durch Absättigen der Säure mit dem Carbonat erhält man es in häufig zu Warzen vereinigten Blättchen. Es ist wie die vorigen Salze nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei. Die meisten anderen Salze sind schwer löslich oder unlöslich. In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes bewirkt *Zinksulfat* einen körnigen weifsen, *Kupfersulfat* einen blaugrünen, *Eisenchlorid* einen gelben, *Bleinitrat* und *Silbernitrat* einen amorphen weifsen Niederschlag. Der mittelst Alkohol und Salzsäuregas dargestellte *Aethyläther* $C_{12}H_9 . COOC_2H_5$ bildet grofse farblose Prismen vom Schmelzp. 46°, leicht löslich in Alkohol. — Das Dicyandiphenyl wird durch alkoholisches Kali viel schwieriger in die entsprechende *Diphenyldicarbonsäure* übergeführt, als das Monocyanid. Ein grofser Theil geht in ein, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln vollständig unlösliches weifses Pulver, zweifellos das Amid der Dicarbonsäure, über. Aber auch die aus dem Filtrat gewonnene Säure ist nicht rein, sondern enthält wahrscheinlich ein Amid $C_{12}H_8<^{CONH_2}_{COOH}$, welches nur durch wiederholtes starkes Eindampfen der rohen Säure mit einem grofsen Ueberschufs von Kalilauge in die Dicarbonsäure übergeführt wird. Besser gelingt die Zersetzung des Cyanids durch 12 stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°. Die reine Diphenyldicarbonsäure $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ ist ein weifses amorphes Pulver, täuschend ähnlich der Terephtalsäure und wie diese in allen gewöhnlichen

Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich. Sie schmilzt nicht, sublimirt nicht und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze fast sämmtlich in Wasser unlöslich. Das *Baryumsalz* und *Calciumsalz* sind weifse, auch in siedendem Wasser fast unlösliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfreie Niederschläge; das *Silbersalz* $C_{14}H_8O_4Ag_2$, ein weifser, in kochendem Wasser sich zusammenballender und darin etwas löslicher Niederschlag. In der verdünnten neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt *Magnesiumsulfat* keinen, *Zinksulfat* und *Bleinitrat* einen weifsen, *Kupfersulfat* einen blauweifsen, *Eisenchlorid* einen hellgelben Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_{12}H_8(CO_2 . C_2H_5)_2$, welcher sich nur aus dem Silbersalz mit Aethyljodid darstellen läfst, bildet grofse flache Prismen, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, vom Schmelzp. 112°. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk giebt die Diphenyldicarbonsäure wie die Monocarbonsäure *Diphenyl*. Ein Versuch, sie wie die letztere vermittelst Chromsäure zu oxydiren, scheiterte an ihrer völligen Unlöslichkeit in Eisessig. Von der Diphensäure Fittig's (1) ist sie durchaus verschieden.

R. Symons und Th. Zincke (2) haben Ihre (3) Untersuchung über *Benzilsäure* und *Diphenylessigsäure* ausführlicher mitgetheilt.

E. Ostermayer (4) stellte den *Diphensäureäthyläther* $C_{12}H_8(CO_2C_2H_5)_2$ dar durch Behandlung der Lösung von Diphensäure (5) in absolutem Alkohol mit Salzsäure und Fällen mit Wasser. Der auf die gewöhnliche Weise gereinigte Aether ist eine schwere wasserhelle Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt.

E. Ostermayer (6) erhielt *Dibromdiphensäure* $C_{14}H_8Br_2O_4$

(1) Jahresber. f. 1873, 685. — (2) Ann. Chem. Pharm. 171, 117. — (3) Jahresber. f. 1873, 686. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1091. — (5) Jahresber. f. 1872, 480; f. 1873, 635. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1091.

durch Kochen von Dibromphenanthrenchinon (1) mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Die Oxydation vollendet sich nur langsam und ganz allmählich scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Dibromdiphensäure als fast weifses Pulver ab. Die durch Aufnehmen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure bildet kleine zu Drusen vereinigte Kryställchen, schmilzt bei 295 bis 296°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aufserordentlich schwer in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether löslich. Sie besitzt einen bitteren Geschmack. Gegen Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul, Bleinitrat u. s. w. verhält sie sich wie die Diphensäure (2). Das *Baryum-* und *Calciumsalz* krystallisiren in sehr feinen Blättchen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Von H. Plascuda (3) sind folgende weitere Verbindungen der *α-Benzoylbenzoësäure* (4) beschrieben worden. *Kaliumsalz*; concentrisch gestellte feine Nadeln, in Wasser schwerer löslich als das β-Salz (s. unten). *Ammoniumsalz;* längere dicke Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es verliert in wässeriger Lösung sehr leicht Ammoniak. *Kupfersalz;* grüner, krystallinischer, in heifsem Wasser löslicher Niederschlag. *Methyläther* $C_{14}H_9O_3 . CH_3$; grofse atlasglänzende, fächerförmig verwachsene Blätter vom Schmelzp. 107°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als der β-Methyläther (s. unten). *Aethyläther* $C_{14}H_9O_3 . C_2H_5$; monokline Tafeln vom Schmelzp. 52°. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden Schuppen ausgefällt. Die α-Benzoylbenzoësäure löst sich in rauchender Salpetersäure fast ohne Veränderung; beim Erhitzen entsteht eine Nitrosäure neben viel harzigen Producten. Reiner erhält man die erstere vermittelst Salpeterschwefelsäure. Dieselbe ist eine *Dinitrobenzoylbenzoësäure* $C_{14}H_8O_3(NO_2)_2$ und isomer mit der aus Dinitrobenzoyltoluol durch Oxydation entstehenden. Sie

(1) Dieser Bericht S. 544. — (2) Jahresber. f. 1872, 480; f. 1873, 685. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 986. — (4) Jahresber. f. 1871, 609.

krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden, bei 240° schmelzenden Blättchen, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Essigsäure. *Ammoniumsalz;* glänzende, in Wasser leicht lösliche Schuppen. *Baryumsalz* $[C_{14}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ba + H_2O$; warzige, aus Nädelchen bestehende Gruppen. Ist, einmal aus Wasser abgeschieden, darin schwer löslich. *Calciumsalz* $[C_{14}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ca + 2H_2O$; krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden weifsen Blättchen, die ihr Krystallwasser bei 120° verlieren. In kaltem Wasser schwer löslich. Das *Zinksalz* ist amorph. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es etwas löslich ist, in schön glänzenden bläulichen Nadeln. — Von der *β-Benzoylbenzoësäure* (1) beschreibt Plascuda nachstehende Verbindungen. *Kaliumsalz;* lange, breite, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Nadeln. *Ammoniumsalz;* leicht lösliche, atlasglänzende Blättchen. *Baryumsalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$; wird beim Abdampfen der wässerigen Lösung als amorphe glasige Masse, aus heifsem Alkohol in undeutlichen Warzen erhalten. *Calciumsalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Ca$; noch löslicher und auch aus Alkohol nicht krystallisirbar. Es eignet sich deshalb zur Trennung der *α*- und *β*-Säure. Das *Silbersalz* $C_{14}H_9O_3Ag$ krystallisirt aus viel heifsem Wasser in kleinen Nädelchen. *Kupfersalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Cu + H_2O$; schuppig-krystallinisches Pulver, oder aus heifsem Alkohol krystallisirt, Blättchen. Schmilzt unter heifsem Wasser; ebenso das *Zinksalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, welches einen flockigen Niederschlag darstellt. Getrocknet schmilzt dasselbe bei 140°. *Methyläther* $C_{14}H_9O_3 . CH_3$; rhombische, augitähnliche Prismen vom Schmelzp. 52°. Bleibt geschmolzen lange flüssig und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Der *Aethyläther* ist schon (1) beschrieben. Durch Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen nitrirte Säuren von harziger Beschaffenheit.

H. Plascuda und Th. Zincke (2) erhielten durch Oxydation von Dinitrotolylphenylketon (3) neben Paranitrobenzoë-

(1) Jahresber. f. 1872, 689. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 984. — (3) Dieser Bericht S. 586.

säure eine *Dinitrobenzoylbenzoësäure* $C_{14}H_8(NO_2)O_3$. Beide Säuren lassen sich nur schwierig, am besten durch ihre Kaliumsalze, von einander trennen. Die Dinitrobenzoylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Blättchen, aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 211 bis 212°. Sie ist isomer mit der bei Nitrirung der α-Benzoylbenzoësäure entstehenden Dinitrosäure (s o.).

J. Löwe (1) hat eine weitere Untersuchung über *Catechusäure* und *Catechugerbsäure* (2) mitgetheilt. Zur Darstellung der Catechusäure wird 1 Th. Würfel-Catechu in 8 bis 10 Thl. kalten Wassers bis zur vollständigen Zertheilung digerirt. Der ungelöst gebliebene gelblichweiſse Schlamm von unreiner Catechusäure wird auf einem Filter von Flanell gesammelt, gewaschen, gepreſst und getrocknet. Durch Lösen in warmem Essigäther und 12stündiges Stehen der Lösung befreit man die so gewonnene Säure von einer harzigen, ungelöst bleibenden Verunreinigung, welche die Filtration der wässerigen Lösungen sehr erschwert. Der nach dem Abdestilliren des Essigäthers bleibende Rückstand wird in heiſsem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Das so erhaltene fast weiſse Krystallmagma kann noch durch Lösen in Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Wasser weiter gereinigt werden oder mit Hülfe des Bleisalzes, welches die Eigenschaft hat, sich in Essigsäure zu lösen, im Gegensatz zu den Bleiverbindungen der Verunreinigungen. Die über Schwefelsäure getrocknete *Catechusäure* tritt in zwei Formen (3) auf, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_8$ und $C_{15}H_{14}O_7$ besitzen; die erstere nennt Löwe *Catechusäurehydrat*. Beide verlieren bei 100° Wasser, aber in Quantitäten (resp. 8·36 und 4·31 Proc.), welche keiner einfachen Formel entsprechen. Bei 160 bis 165° schmelzen sie und verwandeln sich je nach der Dauer des Erhitzens theilweise oder ganz in eine gummiartige Masse, deren wässerige

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 113. — (2) Jahresber. f. 1873, 640. — (3) Unter welchen Bedingungen sich dieselben bilden, giebt Löwe nicht an.

Lösung die Reactionen der Catechugerbsäure zeigt. *Catechus. Blei* fällt aus der heifsen wässerigen Lösung der Catechusäure durch schwach angesäuertes Bleiacetat als flockiger, schnell krystallinisch werdender, hell zimmtfarbener Niederschlag, der aus mikroskopischen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen besteht und nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser und Weingeist die Formel $C_{15}H_{14}PbO_{8}$ besitzt. Es löst sich leicht in Essigsäure. — Die früher der *Catechugerbsäure* beigelegte Formel $C_{15}H_{14}O_{6}$ ändert Löwe nach neuen Analysen in $C_{15}H_{12}O_{6}$ ab, und zwar entspricht dieser Formel sowohl die aus Catechu als die durch Zersetzung der Catechusäure mit Wasser (1) gewonnene Säure. Das aus beiden dargestellte Bleisalz ist sehr veränderlich und stimmt daher nur annähernd auf die Formel $C_{15}H_{12}O_{6}$, PbO. Zur Darstellung der Catechugerbsäure aus Catechu wurde dessen wässerige Lösung (s. oben) mit Essigäther ausgeschüttelt, der nach dem Abdestilliren bleibende Rückstand in viel kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Kochsalz gesättigt, der dadurch entstandene Niederschlag in Essigäther gelöst, abdestillirt, der Aetherrückstand mit heifsem Wasser aufgenommen, filtrirt und nochmals mit Essigäther geschüttelt. Der nun beim Abdestilliren bleibende Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und zur Entfernung der Catechusäure zwei bis drei Mal mit Aether behandelt, dann auf flachen Schalen verdunstet.

Bei Fortsetzung Seiner (2) Versuche zur Darstellung von Gerbsäuren durch Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf Oxycarbonsäuren* hat H. Schiff (3) Folgendes beobachtet. *Chinasäure* verhält sich der Weinsäure ähnlich. Es entsteht ein amorphes, sehr lösliches Anhydrid, welches mit kochendem Al-

(1) Jahresber. f. 1873, 640; Löwe beobachtete, dafs beim Behandeln des dort erwähnten Röhreninhaltes mit Aether zur Entfernung unveränderter Catechusäure sich meist ein hellgelber, syrupartiger Niederschlag bildet, der sich in kaltem Wasser nur schwer löst und ebenfalls der Formel $C_{15}H_{12}O_{6}$ entspricht. — (2) Jahresber. f. 1872, 483, 539 u. 611. — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 359.

kohol Chinasäureäther bildet. Eine aromatische Verbindung entsteht selbst bei längerer Einwirkung des Oxychlorids nicht. — *Meconsäure* entwickelt bei Behandlung mit dem Oxychlorid Kohlensäure und bildet ein nicht näher untersuchtes Derivat der Komensäure. — *Paraoxybenzoësäure* liefert eine dem Tetrasalicylid (1) isomere Verbindung. — *Citronensäure* reagirt bei schwachem Erwärmen mit Phosphoroxychlorid heftig und nach theilweisem Abdestilliren des letzteren läfst sich durch Aether eine gefärbte flockige Substanz abscheiden, welche nach mehrmaligem Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure, wobei sie den Farbstoff mit niederreifst, 53·5 Proc. C und 2·9 Proc. H enthält. Nach dem Trocknen löst sich diese Substanz langsam aber reichlich in Wasser. Die Lösung besitzt alle Reactionen einer *Gerbsäure*lösung, nur wirkt sie weit weniger energisch auf Jodstärke.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Durch die Einwirkung von *schwefliger Säure auf Zinkäthyl* hatte Hobson (2) eine von Ihm als Aethylotrithionsäure bezeichnete Säure, Wischin (3) dagegen *Aethylsulfinsäure* (äthylschweflige Säure) $C_2H_5SO . OH$ erhalten. S. Zuckschwerdt (4) hat bei einer Wiederholung der Reaction die Angabe Wischin's bestätigt gefunden. Derselbe hat ferner das schon von Wischin beobachtete, bei der Oxydation der Aethylsulfinsäure mit Salpetersäure neben Aethylsulfonsäure auftretende, ölige und später erstarrende Product genauer untersucht. Er fand, daſs man dasselbe am reichlichsten direct aus dem Reactionsproduct der schwefligen Säure gegen Zinkäthyl gewinnt. Dieses, eine fadenziehende Masse, wird nach völliger Verdunstung des (von

(1) Jahresber. f. 1872, 540. — (2) Jahresber. f. 1857, 419. — (3) Jahresber. f. 1866, 496. — (4) Ann. Chem. **174**, 308; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 292.

der Bereitung anhängenden) Aethers mit wenig Wasser behandelt und (jedesmal nur in geringen Mengen) mit einem grofsen Ueberschufs Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. gelinde erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine heftige Reaction ein, unter Bildung salpetriger Dämpfe und Abscheidung der erwähnten, bald krystallinisch erstarrenden Masse. Diese wird von der Flüssigkeit, die zu einer neuen Operation dienen kann, getrennt, zerrieben, durch Waschen und Schmelzen unter Wasser gereinigt und zuletzt aus siedendem 96procentigem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet bei langsamer Ausscheidung aus seiner nicht zu gesättigten alkoholischen Lösung grofse, farblose, tafelförmige Krystalle, leicht löslich in siedendem, schwerer in kaltem Alkohol oder in Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Schmelzp. 81·5°. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz ohne Rückstand, bei stärkerem verkohlt sie und verbrennt unter Ausstofsung schwefligs. Dämpfe. Bei der Verbrennung im Luftstrom entwickeln sich grofse Mengen rother Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure läfst die Verbindung selbst beim Erwärmen unverändert, durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure entsteht Aethylsulfonsäure und Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat keinen Niederschlag. Die Verbindung besitzt die Formel $C_6H_{15}S_3O_7N$ und ist nach ihren Zersetzungen

als *Trisulfonäthyl-Stickoxyd* $\left.\begin{matrix} C_2H_5\,.\,SO_2 \\ C_2H_5\,.\,SO_2 \\ C_2H_5\,.\,SO_2 \end{matrix}\right\rangle N{=}O$ aufzufassen (1).

Ihre Bildung läfst sich durch die Gleichung :



$$6\,C_2H_5SOOH + 3\,HNO_3 = (C_2H_5\,.\,SO_2)_3NO + 2\,NO + 3\,H_2O + 3\,C_2H_5.SO_3H$$

(1) Die auch denkbare Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5\,.\,SO\,.\,O \\ C_2H_5\,.\,SO\,.\,O \\ C_2H_5\,.\,SO\,.\,O \end{matrix}\right\rangle N{=}O$, nach welcher sie als Anhydrid von Aethylsulfinsäure und dreibasisch wirkender Salpetersäure erscheinen würde, ist auszuschliefsen, weil sie alsdann mit Alkalien in Aethylsulfinsäure und Salpetersäure (nicht salpetrige Säure, wie Zuckschwerdt meint) zerfallen müfste.

erklären, mit welcher auch die Ausbeute im Einklang steht. — *Zersetzungen.* 1) Durch alkoholische oder durch Kochen mit wässeriger Kalilauge, langsamer durch kalte concentrirte Kalilauge oder durch Kochen mit Barytwasser entsteht Ammoniak, dessen Menge etwa $^1/_4$ des Gesammtstickstoffs entspricht, Schwefelsäure und als Hauptproduct (mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Substanz) Aethylsulfonsäure. Man hat :



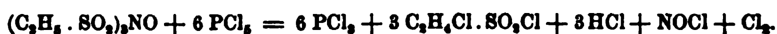
$$(C_2H_5 . SO_3)_3NO + 3\,KOH = 3\,C_2H_5 . SO_3K + 3\,H + NO$$

und :



$$3\,(NO + 3\,H) = 3\,H_2O + NH_3 + 2\,N,$$

jedoch dient theilweise auch der Sauerstoff der NO-Gruppe zur Oxydation von Aethylsulfonsäure (Bildung von Schwefelsäure). 2) Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° zerfällt der Körper in Ammoniak, das dem ganzen Stickstoffgehalt entspricht und Aethylsulfonsäure, während Schwefelsäure nur in relativ kleiner Menge gebildet wird. 3) Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° tritt dieselbe Zersetzung, aber weit langsamer ein; die entstehende Menge Schwefelsäure ist relativ gröfser, die des Ammoniaks geringer. 4) Durch Erhitzen mit dem doppelten Gewicht PCl_5 auf 160° wird Chlorisäthionsäurechlorid gebildet. Dasselbe wurde in chlorisäthions. Silber übergeführt und als solches identificirt. Zuckschwerdt giebt für diese Zersetzung die Gleichung :



$$(C_2H_5 . SO_3)_3NO + 6\,PCl_5 = 6\,PCl_3 + 3\,C_2H_4Cl . SO_2Cl + 3\,HCl + NOCl + Cl_2.$$

W. Koenigs (1) hat die Einwirkung des *Phosphorsuperchlorids auf Aethylendisulfonsäure* studirt. Beim Behandeln von äthylendisulfons. Kalium mit 2 Mol. Phosphorchlorid entsteht zunächst *Aethylendisulfonchlorid* $C_2H_4\begin{cases}S_2OCl\\S_2OCl\end{cases}$. Das Rohproduct wird in Eiswasser gegossen, die nach einiger Zeit gröfstentheils erstarrende Substanz auf porösen Platten von noch anhängendem Phosphoroxychlorid befreit und aus trockenem Aether umkrystallisirt. Bei 91° schmelzende Nadeln, gegen kaltes Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1168.

ziemlich beständig, aber nicht unzersetzt destillirbar. Bei 150° verkohlt es unter Entwicklung von Salzsäure und schwefliger Säure, beim Kochen mit absolutem Alkohol entwickelt es Aethylchlorid und schweflige Säure. Erhitzt man das Chlorid mit 1 Mol. Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150 bis 160° und unterwirft den Röhreninhalt bei etwa 30 mm Druck der Destillation, so geht zuerst Phosphoroxychlorid, dann bei 125 bis 127° *Chlorisäthionsäurechlorid* $C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ über. Dieses selbst wird von Phosphorchlorid (1 Mol.) bei 200° nur schwierig angegriffen. Unter den Producten konnte *Aethylenchlorid* $C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ueber die durch Oxydation des normalen Butylmercaptans entstehende *Butylsulfosäure* (1) hat N. Grabowsky (2) Nachstehendes mitgetheilt. Zur Darstellung der Sulfosäure wird Butylmercaptan in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3, die sich in einer mit Vorlage versehenen Retorte befindet, eingetropft, nach beendigter Reaction der Inhalt von Retorte und Vorlage mit Wasser verdünnt und eingedampft. Der Rückstand wird mit kohlens. Baryum neutralisirt, das Baryumsalz mit Aetheralkohol gewaschen, umkrystallisirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Der Ueberschuſs der letzteren wird mit kohlens. Blei, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene reine *Butylsulfosäure* bildet eine syrupartige Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, bedeutend schwieriger in Aether. Das *Natriumsalz* $C_4H_9SO_3Na$ bildet tafelförmige, in Wasser und siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das *Baryumsalz* $(C_4H_9SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet ziemlich groſse blattartige Krystalle, die einen Theil ihres Krystallwassers schon

(1) Dieser Bericht S. 344. — (2) Ann. Chem. **175**, 344; vorläufige Mittheilung Ann. Chem. Pharm. **171**, 252 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.).

über Schwefelsäure verlieren. Das *Calciumsalz* $(C_4H_9SO_3)_2Ca$ + $2H_2O$ krystallisirt in kleinen, farblosen, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nadeln. Das Salz kriecht an den Wänden des Gefäſses hinauf und beginnt Krystallwasser zu verlieren, noch bevor es sich vollständig aus der Lösung ausgeschieden hat. *Neutrales Bleisalz* $(C_4H_9SO_3)_2Pb$, vermittelst Bleicarbonats erhalten, krystallisirt in Blättchen, die aus kleinen, radial aneinander gereihten Nadeln bestehen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. *Basisches Bleisalz* $(C_4H_9SO_3)_2Pb$ + $2Pb(OH)_2$, mit Hülfe von frisch gefälltem Bleihydroxyd dargestellt. Es scheidet sich aus der auf dem Wasserbad eingedampften Lösung als undeutlich krystallinisches, ziemlich schwer lösliches Pulver aus, das bei 100° kein Wasser, bei 130° $2H_2O$ verliert. Das *Kupfersalz* $(C_4H_9SO_3)_2Cu$ + $5H_2O$ (?), bei 100° getrocknet $(C_4H_9SO_3)_2Cu$ + $2H_2O$ zeigt beim Krystallisiren dieselbe Erscheinung wie das Calciumsalz. Es bildet kugelige Aggregate von blauer Farbe, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das *Silbersalz* $C_4H_9SO_3Ag$ krystallisirt in farblosen, ziemlich lichtbeständigen, leicht löslichen Blättchen.

Aromatische Sulfosäuren.

P. Chrustschoff (1) hat die Zincke'sche Reaction zur Darstellung *gemischter Sulfone* geeignet befunden. *Benzolsulfosäurechlorid* und *Naphtalin* (gleiche Mol.) wurden mit etwas Zinkstaub erhitzt, nach Vollendung der unter Salzsäureentwicklung stattfindenden Reaction das schwarze halbfeste Product zur Entfernung noch vorhandenen Naphtalins mit Wasserdampf erhitzt und dann mit Aether extrahirt. So wurde ein verhältniſsmäſsig leicht zu reinigender, schön krystallisirender Körper vom Schmelzp. 121° und der Formel $C_6H_5 . SO_2 . C_{10}H_7$ erhalten. Die auch zur Darstellung anderer Sulfone geeignete Reaction verspricht wichtige theoretische Aufschlüsse.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1167.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) haben aus Dichlorbenzol vom Siedepunkt 172° (2) die *Metadichlorbenzolsulfosäure* dargestellt. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet kurze dicke Nadeln und verliert sein Krystallwasser erst bei 185°. 100 Th. Wasser lösen bei 14·8° 2·65 Th. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden kurzen Nadeln und verliert über Schwefelsäure 2 Mol. H_2O, das dritte erst bei 180°. Es ist in Wasser viel löslicher als das entsprechende Orthosalz. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet glänzende Nadeln, verliert über Schwefelsäure kein Wasser und ist in Wasser sehr leicht löslich.

H. Limpricht und Berndsen (3) erhielten aus der Nitrobenzolsulfosäure, welche entweder beim Nitriren der Benzolsulfosäure oder bei der Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure sich bildet, drei isomere *Amidobenzolsulfosäuren*, nämlich die gewöhnliche *Sulfanilsäure*, eine *nadelförmige* und eine *rhomboëdrisch* krystallisirende Amidosäure. Durch Behandlung der entsprechenden Diazoverbindungen mit Bromwasserstoff wurden drei *Brombenzolsulfosäuren* erhalten, deren Eigenschaften in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind:

	Brombenzolsulfosäure		
	aus Sulfanilsäure	aus nadelförmiger Amidobenzolsulfosäure	aus rhomboëdrischer Amidobenzolsulfosäure
Baryumsalz	Kleine Warzen, ohne Krystallwasser.	Warzen, mit 2 Mol. Krystallwasser.	Warzen, mit 1 Mol. Krystallwasser.
Chlorid	Krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmelzp. 69°.	Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.	Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.
Amid	Schmilzt bei 156°.	Schmilzt bei 149°.	Schmilzt bei 180°.

Alle drei Brombenzolsulfosäuren gaben beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1760. — (2) Dieser Bericht S. 371. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1352.

Wie schon auf S. 644 erwähnt wurde, erhielten L. Barth und C. Senhofer (1) sowohl aus Disulfobenzoësäure, als aus *Benzoldisulfosäure* durch Destillation mit Cyankalium ein bei 158 bis 159° schmelzendes Nitril, von welchem nach den Versuchen von Garrick (2) zu erwarten stand, dafs es durch alkoholisches Kali in *Terephtalsäure* übergeführt werden würde, um so mehr, als Wölz (3) den Schmelzpunkt des (von Ihm aus Isobrombenzolsulfosäure erhaltenen) Nitrils der Terephtalsäure zu 150 bis 160° angegeben hatte. Es wurde jedoch reine *Isophtalsäure* erhalten. Da nun dieselbe Benzoldisulfosäure beim Schmelzen mit Kali *Resorcin* in fast theoretischer Menge (90 bis 95 Proc.) lieferte, so sehen Barth und Senhofer hierdurch den Widerspruch gelöst, welcher zwischen der aus neueren Versuchen (4) folgenden 1, 3 Stellung des Resorcins und seinem vermeintlichen genetischen Zusammenhange mit Terephtalsäure bestand. Die weiterhin ausgesprochene Vermuthung, dafs auch die von Garrick (2) und Irelan (5) erhaltene Säure Isophtalsäure gewesen sei, ziehen Barth und Senhofer in einer Nachschrift zurück, nachdem Sie Sich überzeugt hatten, dafs *Brombenzolsulfosäure* aus Brombenzol einerseits Resorcin, andererseits (freilich nur in sehr geringer Menge) ein erst über 200° schmelzendes Nitril und beim Behandeln desselben mit Kali Terephtalsäure liefert. Sie sind mit Rücksicht auf die erhaltene Ausbeute geneigt, im letzteren Fall eine Umlagerung bei der Destillation mit Cyankalium anzunehmen, die Zuverlässigkeit der Kalischmelze dagegen einstweilen aufrecht zu erhalten. — R. Fittig (6) weist die in vorstehend besprochener Abhandlung ausgesprochene Ansicht über die Beobachtungen Gar-

(1) In der S. 644 citirten Abhandlung. Diese Arbeit, sowie die im folgenden Artikel besprochene wurden zu einer Zeit ausgeführt resp. begonnen, als der sich aus neueren Untersuchungen (vgl. besonders Ost, dieser Bericht S. 639 und Limpricht und Berndsen, daselbst S. 675) ergebende Unwerth der Kalischmelze zur Beurtheilung von Stellungsfragen noch nicht bekannt war. — (2) Jahresber. f. 1869, 395. — (3) Jahresber. f. 1871, 662. — (4) Vgl. besonders C. Wurster, dieser Ber. S. 468 und H. Salkowski, dieser Ber. S. 470. — (5) Jahresber. f. 1869, 617. — (6) Ann. Chem. 174, 122.

rick's als unrichtig zurück. Die von Letzterem aus Benzoldisulfosäure erhaltene Säure sei Terephtalsäure gewesen. Zur weiteren Bestätigung wiederholte Fittig den Versuch mit reinem, von Garrick selbst dargestelltem Dicyanbenzol, so wie mit solchem, das aus gut krystallisirtem, von Garrick bereitetem benzoldisulfos. Kalium dargestellt und nicht weiter gereinigt war. Es wurde stets reine Terephtalsäure erhalten. — Der von Wölz für das Nitril aus Isobrombenzolsulfosäure angegebene Schmelzpunkt beziehe sich auf die nicht weiter gereinigte Verbindung, das reine Nitril schmelze oberhalb 200°; es liefert ebenfalls Terephtalsäure (1).

V. Meyer und E. Nölting (2) haben sich die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang, in welchem die *Brombenzolsulfosäure* und *Benzoldisulfosäure* einerseits mit dem Resorcin, andererseits mit der Terephtalsäure stehen, näher zu untersuchen, um den in demselben enthaltenen Widerspruch (vgl. den vorigen Art.) aufzuklären. Sie gingen zu diesem Zweck von der *Brombenzolsulfosäure* aus Brombenzol aus, deren einheitliche Natur zunächst festgestellt wurde. Das *Bleisalz* derselben wurde mit zur Lösung unzureichenden Mengen Wasser behandelt und das zuerst gelöste und zuletzt ungelöst Gebliebene durch Ueberführung in das schön krystallisirende *Chlorid* (3) (Schmelzpunkt 75 bis 76°) als identisch erkannt. Aus dem Chlorid stellte Nölting noch das *Brombenzolsulfamid* $C_6H_4Br . SO_2NH_2$ (weifse glänzende, bei 166° schmelzende Prismen) und das *Brombenzoldisulfid* $(C_6H_4Br . S)_2$ dar, welches perlmutterglänzende, dem Anthracen ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 93° bildet (3). Aus dieser Brombenzolsulfosäure wurde nun eine *Brombenzol-*

(1) Die Abweichungen zwischen den Resultaten von Garrick und Fittig und von Barth und Senhofer, sowie die theoretische Schwierigkeit, welche darin liegt, dafs nach Wölz Brom- und Isobrombenzolsulfosäure *dieselben* Zersetzungsproducte liefern, scheinen nach neueren, im nächsten Jahrgang dieser Berichte zu besprechenden Untersuchungen von Nölting, Meyer und Michler, Barth und Senhofer einer befriedigenden Lösung entgegen zu gehen (vgl. den folgenden Artikel). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1308. — (3) Vgl. Hübner und Alsberg, Jahresber. f. 1870, 518.

disulfosäure dargestellt, indem dieselbe den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid bis zur vollständigen Verflüssigung ausgesetzt und die erhaltene Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren etwa 10 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt wurde. Der Procefs verläuft glatt und liefert nach dem Absättigen mit reinem Baryt sogleich chemisch reines *Baryumsalz* in reichlicher Menge (35 g aus 25 g Brombenzolsulfosäure). Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie oben in mehrere Fractionen gespalten : sämmtliche Antheile besafsen denselben Habitus (perlmutterglänzende Blättchen) und gleiche Löslichkeit (55 bis 60 Th. wasserfreies Salz in 100 Th. Wasser von 22°). Die wässerigen Lösungen zeigen sehr auffallende Uebersättigung. Das bei 170° entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch und verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung. Die Einheitlichkeit der Säure wurde ferner constatirt, indem aus der ersten und letzten Fraction des Baryumsalzes das Kaliumsalz und hieraus das *Chlorid* dargestellt wurde. Habitus, Art der Krystallisation und Schmelzpunkt (102 bis 105°) waren durchaus dieselben. Aus der Brombenzoldisulfosäure soll nun durch Natrium eine Benzoldisulfosäure dargestellt und diese hinsichtlich ihrer Identität mit der gewöhnlichen, sowie hinsichtlich ihrer Zersetzungsproducte mit Cyankalium und Kali untersucht werden.

H. E. Armstrong (1) konnte durch Schmelzen von (im Ganzen 50 g) *benzoldisulfons. Kali* mit *ameisens. Natron* keine schätzbare Menge einer Dicarbonsäure gewinnen. Die geringe erhaltene Säure besafs die Eigenschaften der *Terephtalsäure.*

Auf demselben Wege wie zur Phenoltrisulfosäure (2) ist C. Senhofer (3) nun auch zur *Benzoltrisulfosäure* gelangt, nämlich durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Allein die Temperatur von 180° genügt hier nicht, bei derselben entsteht nur die bekannte Benzoldisulfosäure. Zweckmäfsig verfährt man wie folgt. 10 g

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 406. — (2) Jahresber. f. 1873, 669. — (3) Ann. Chem. 174, 243; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 229.

Benzol werden unter Abkühlung durch langsames Schwenken in 70 g Vitriolöl gelöst, das dickflüssige Liquidum rasch mit 35 bis 40 g Phosphorsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in einer Schale verrührt und die entstandene zähe Masse in starken Glasröhren 5 bis 6 Stunden auf 280 bis 290° erhitzt. Der gelbe Röhreninhalt wird mit Wasser bis zum Verschwinden der schwefligen Säure gekocht, dann mit Kalkmilch gesättigt und das im Filtrat von schwefels. und phosphors. Kalk befindliche Kalksalz der Benzoltrisulfosäure in das durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Kalisalz übergeführt. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze wurde die freie Säure durch Fällen mit Bleiacetat und Ammoniak und Zersetzung des wohl ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff dargestellt; um derselben die stets noch beigemischte Essigsäure zu entziehen, wurde sie nochmals mittelst Bleicarbonat in das Bleisalz übergeführt, dieses wiederholt mit Alkohol ausgekocht und wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die *Benzoltrisulfosäure* krystallisirt beim Stehen ihrer Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in langen, flachen, meist concentrisch gruppirten Krystallnadeln, die an der Luft schnell zerfliefsen und bei langem Stehen über Schwefelsäure opak werden. Bei 100° getrocknet ist sie $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3\,H_2O$, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich bereits. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Das *Kalisalz* $C_6H_3(SO_3K)_3 + 3\,H_2O$ bildet grofse schiefe Prismen oder Tafeln, die bei langem Liegen an trockener warmer Luft allmählich verwittern, bei 100° nur $1^1/_2\,H_2O$, bei 260° alles Wasser verlieren. In heifses Wasser geworfen werden sie, bevor sie sich lösen, opak. Die Lösung giebt weder mit neutralem noch mit basischem Bleiacetat eine Fällung. Das *Barytsalz*, je nach der Art der Darstellung wasserfrei oder von der Formel $[C_6H_3(SO_3)_3]_2Ba_3 + 6\,H_2O$, ist mikrokrystallinisch und schwerer löslich als das Kalisalz. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt. Das *Silbersalz* $C_6H_3(SO_3Ag)_3$ krystallisirt im Vacuum in farblosen, am Licht nur langsam, bei 180° schnell sich schwärzenden Nadeln. Das *Bleisalz* $[C_6H_3(SO_3)_3]_2Pb_3 + 4\,H_2O$ bildet feine, leicht lösliche Nadeln,

das *Cadmiumsalz* kleine Blättchen. — Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Kali, sowie beim Destilliren mit Cyankalium und beim Kochen des Destillats mit Aetzkali u. s. w. werden krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Körper erhalten. Die letzten Mutterlaugen des Kalisalzes enthalten noch ein anderes mikroskopisch-krystallinisches Salz.

P. Chrustschoff (1) theilte mit, daſs ausschlieſslich *Toluolparasulfosäure* erhalten wird, wenn man in siedendes Toluol concentrirte Schwefelsäure allmählich einflieſsen läſst.

A. Engelbrecht (2) hat bei einer Wiederholung der Versuche von Hübner und Majert (3) über die *α-Parachlortoluolsulfosäure* auch von dieser Säure ein *Baryumsalz* erhalten, welches denselben Wassergehalt wie das Baryumsalz der entsprechenden gebromten Säure besitzt. Dasselbe scheidet sich aus den Mutterlaugen des *β*-Parachlorsulfitoluolbaryums zunächst in feinen Nadeln aus, die sich nach und nach in derbe, wohlausgebildete Krystalle umwandeln. Beim Umkrystallisiren gaben die letzteren anscheinend vierseitige derbe Säulen von der Formel $(C_6H_3 . CH_3 . Cl . SO_3)_2Ba + 7 H_2O$. Ferner wurden dargestellt das *Kupfersalz* $(C_6H_3 . CH_3 . Cl . SO_3)_2Cu + 10 H_2O$, groſse hellblaue zusammengewachsene Prismen, und das *Bleisalz* $(C_6H_3 . CH_3 . Cl . SO_3)_2Pb + 6 H_2O$, welches in derben oder langen dünnen durchsichtigen Nadeln krystallisirt.

E. A. Grete (4) bestätigt die früher von Ihm und Hübner (5) gemachte Angabe, daſs aus Metabromtoluol nur *eine Metabromtoluolsulfosäure* entstehe. Das *Baryumsalz* derselben krystallisirt jedoch nicht wasserfrei, sondern mit 1 Mol. H_2O. — E. Wroblevsky (6) bezweifelt die Richtigkeit der Angabe bezüglich der Bildung von nur *einer* Metabromtoluolsulfosäure.

P. Chrustschoff (7) hat gefunden, daſs bei der Einwirkung von *Schwefelsäure auf Aethylbenzol* wie in anderen ähn-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1165. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 796. — (3) Jahresber. f. 1873, 663. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 795. — (5) Jahresber. f. 1873, 661. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1063. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1166.

lichen Fällen zwei *isomere Aethylbenzolsulfonsäuren* gebildet werden. Wird Aethylbenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbad digerirt und die entstandene Säure in das Kalisalz übergeführt, so erhält man in überwiegender Menge ein weniger lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches beim Schmelzen mit Kali vorzugsweise *festes Aethylphenol* und nach der Ueberführung in das Chlorid mit Ammoniak ein krystallisirbares, bei 108° schmelzendes Amid liefert. Daneben wird in geringerer Menge ein weit löslicheres, aber ebenfalls krystallisirbares Kalisalz erhalten, aus dem sich ein krystallisirbares, aber niedriger als bei 108° schmelzendes Amid darstellen läfst. So erklärt sich die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg (1), welche aus äthylbenzolsulfos. Kali zwei isomere Aethylphenole erhielten.

Zur Ergänzung Seiner (2) Angaben über die *Dibenzyldisulfosäure* theilte R. Kade (3) mit, dafs dieselbe bei fortgesetztem Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur in *Dioxydibenzyl* $C_6H_4(OH) . CH_2 . CH_2 . C_6H_4(OH)$ übergehe. Dasselbe bildet weifse, glänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heifsem ziemlich leicht lösliche Blättchen. Gleichzeitig mit diesem Dioxydibenzyl wird *Paraoxybenzoësäure* (neben etwas Phenol und Spuren von Benzoësäure) erhalten, welche beim Ansäuern der Schmelze in Lösung bleibt, während das Dioxydibenzyl sich ausscheidet. Letzteres schmilzt, durch Sublimation gereinigt, bei 185°.

Nach H. Plascuda und Th. Zincke (4) liefert die von Milne (5) beschriebene *Benzyltoluoldisulfosäure* beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Aetzkali neben Phenolen Paraoxybenzoësäure und kleine Mengen einer anderen Säure, wahrscheinlich $C_{14}H_8(OH)_2O_3$. Plascuda und Zincke haben vergeblich versucht, die neben dieser Disulfosäure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzyltoluol entstehende andere Sulfo-

(1) Jahresber. f. 1870, 554. — (2) Jahresber. f. 1873, 676. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 239. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 985. — (5) Jahresber. f. 1872, 600.

säure zu isoliren, da sie nur amorphe Salze bildet. Ihr Kaliumsalz lieferte beim Schmelzen mit Aetzkali ähnliche Producte wie die Disulfosäure von Milne, nur entstand dabei neben Paraoxybenzoësäure noch Salicylsäure.

G. A. Smyth (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *substituirte Aniline* fortgesetzt. Im Allgemeinen bilden dieselben gut charakterisirte Sulfosäuren, die Reaction geht jedoch in keinem Falle so glatt von Statten wie bei dem Anilin selbst und verläuft mit der wachsenden Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, sowie mit dem Kohlenstoffreichthum der ersetzenden Gruppen immer schwieriger und unvollkommener. Zur Darstellung von *Methylanilinsulfosäure* wurde nach der Methode von A. W. Hofmann (3) dargestelltes Methylacetanilid mit Schwefelsäure auf 140 bis 150° (bei höherer Temperatur tritt leicht Verkohlung ein) erhitzt, so lange sich noch Essigsäure entwickelte, dann verdünnt und das Baryumsalz dargestellt. Aus der filtrirten heifsen Lösung schied sich zunächst ein rein weifses krystallinisches Pulver aus, welches sich als das Baryumsalz der *Disulfometholsäure* (Methionsäure) erwies, entstanden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Essigsäure. Die Mutterlauge enthielt das *methylanilinsulfos. Baryum*, welches von einer hartnäckig anhaftenden rothen Färbung durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle befreit, weifse Blätter von der Formel $(C_6H_4 . NHCH_3 . SO_3)_2Ba + H_2O$ darstellt. Die freie Säure verhält sich gegen Reagentien der Dimethylverbindung (s. unten) ganz analog, enthält jedoch kein Krystallwasser. Sie zersetzt sich bei 182° ohne vorher zu schmelzen. Mit Basen liefert sie schön krystallisirte Salze, die aufserordentlich löslich sind. Das *Bleisalz* scheidet sich aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab. — Zur Darstellung von *Dimethylanilinsulfosäure* wurde Dimethylanilin mit einem kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure mehrere

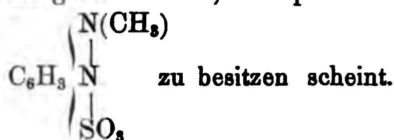
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1237. — (2) Jahresber. f. 1873, 664. — (3) Dieser Bericht, aromatische Amine.

Stunden auf 180 bis 190° erwärmt, bis eine Probe mit Aetznatron nur noch geringe Mengen der Base ausschied, das fast schwarze Product in Wasser gelöst und die Lösung, welche auch stark concentrirt keine Krystalle absetzte, mit Baryumcarbonat behandelt (mit Bleicarbonat läfst sich die freie Säure nicht ganz abstumpfen). Die Säure schmilzt bei 149 bis 150° unter Zersetzung. Von rauchender Schwefelsäure wird sie nicht weiter verändert. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden, auch mit einigen schweren Metallen sehr schön krystallisirende Salze, die sämmtlich Wasser enthalten und mit Ausnahme des *Ammoniumsalzes* in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Kupfersalz* wird leicht reducirt, das *Silbersalz* ist aus demselben Grunde nicht in festem Zustande zu erhalten. — *Aethylanilinsulfosäure.* Armstrong (1) hatte angegeben, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylanilin nicht die genannte Säure, sondern Sulfanilsäure, wahrscheinlich neben Aetherschwefelsäure, erhalten wird. Smyth fand, dafs bei Anwendung von Aethylanilin, welches zur Reinigung von Anilin so lange mit gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt war, bis sich keine Spur von schwefels. Anilin mehr ausschied und Chlorkalk kaum mehr eine Färbung erzeugte, neben Aethylanilinsulfosäure nur geringe Spuren von Sulfanilsäure gebildet wurden; etwas gröfsere bei Aethylanilin, das nur durch Fractioniren gereinigt war und bei 202 bis 204° siedete. Es ist daher wahrscheinlich, dafs auch die Beobachtung von Armstrong in einem Anilingehalt des angewendeten Aethylanilins ihren Grund findet (2). Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylanilin bei 190° scheint erst nach einigen Tagen vollendet zu sein. Die Reinigung der entstandenen Säure erwies sich als sehr schwierig und gelang nur durch wiederholtes Fällen des

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 668. — (2) Auch bei den ersten Versuchen mit Methylanilin, wozu rectificirtes käufliches vom Siedep. 191 bis 192° verwendet wurde, schied sich nach dem Eingiefsen des Productes in Wasser alsbald Sulfanilsäure ab. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Methylanilin als anilinhaltig.

Baryumsalzes mit Alkohol und Aether, wobei dasselbe anfangs als rothe klebrige Masse, endlich als leicht roth gefärbtes Pulver von der Formel $(C_6H_4 . NHC_2H_5 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ erhalten wurde. Die Säure selbst ist wasserfrei und zersetzt sich bei etwa 250°. — Die Bildung der *Diäthylanilinsulfosäure* aus Diäthylanilin und Schwefelsäure bei 200 bis 210° erfolgte noch langsamer und die Reinigung unterlag ähnlichen Schwierigkeiten. Analysirt wurden die freie Säure, ein wasserfreies röthliches Pulver, welches sich bei 250° noch nicht zersetzt, und das *Baryumsalz* $[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2SO_3]_2Ba + 2 H_2O$. Die Salze der äthylirten Säuren sind krystallinische, aber schlecht charakterisirte Verbindungen; die Silbersalze sind nicht darstellbar.

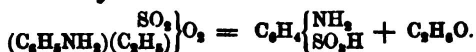
Mundelius (1) hat nach dem von Limpricht (2) angegebenen Verfahren, d. h. durch Erhitzen von *ätherschwefels. Methylanilin* auf 210°, eine *Methylanilinsulfosäure* erhalten, welche sich von der von Smyth (3) beschriebenen wesentlich unterscheidet. Sie scheidet sich beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $C_7H_8N . SO_3H + H_2O$ aus, die leicht verwittern und in Weingeist und Aether unlöslich sind. Das *Baryumsalz* $(C_7H_8N . SO_3)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$ bildet kleine glänzende Säulen, die ihr Wasser bei 110° verlieren, das *Calciumsalz* $(C_7H_8N . SO_3)_2Ca + 4 H_2O$ kleine glänzende Blättchen, die schon bei 100° wasserfrei werden, das *Bleisalz* schwach gelblich gefärbte Blättchen mit 8 Mol. Krystallwasser. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Säure wurde eine *Diazoverbindung* als gelblichweifse, amorphe Masse erhalten, welche die Formel



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1850. — (2) Daselbst, 1849. — (3) Vgl. den vorigen Artikel.

T. Lecco (1) hat die Beobachtung von Pratesi (2), daſs das phenolsulfos. Toluidin beim Erhitzen in *Toluidinsulfosäure* übergeht, für das paraphenolsulfos. Para- und Orthotoluidin (3) bestätigt. Man unterbricht das Erhitzen der Salze, während dessen Phenol übergeht, sobald eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, erschöpft den Rückstand mit siedendem Wasser, verdampft den Auszug, entzieht durch Alkohol den gröſsten Theil der färbenden Verunreinigungen und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Die Säure aus Paratoluidin ist identisch mit der α-Toluidinsulfosäure von Sell und Malyscheff (4), die aus Orthotoluidin mit der Säure von Gerver (5).

H. Limpricht (6) berichtete über eine Anzahl in Seinem Laboratorium ausgeführter Untersuchungen, welche sämmtlich *Derivate der Amidotoluolsulfosäuren* zum Gegenstande haben. Dieselben, welche z. Th. von den einzelnen Bearbeitern bereits ausführlich publicirt sind, werden in den nachfolgenden Artikeln besprochen werden. Limpricht (7) macht bei dieser Gelegenheit Mittheilung über eine neue Bildungs- und Darstellungsweise von *Amidosulfosäuren.* Pratesi und E. Kopp (8) hatten beobachtet, daſs beim Erhitzen von phenolsulfos. Anilin Sulfanilsäure entsteht. Limpricht bestätigte dieſs, fand aber, daſs auch *ätherschwefels. Anilin* dasselbe Product liefert :



$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_6H_5NH_3)(C_2H_5) \end{matrix}\right\}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix}\right. + C_2H_6O.$$

Um diese bequeme Methode auf andere Amidobasen anzuwenden, zersetzt man deren oxals. Salz mit einer Lösung von rohem ätherschwefels. Kalk und erhitzt das aus dem Filtrat durch Krystallisiren oder einfacher durch Eindampfen erhaltene ätherschwefels. Salz in einem Kolben im Oelbade, indem man die Temperatur Anfangs langsam steigert, um Ueberschäumen zu

(1) Monit. scientif. [3] 4, 428. — (2) Jahresber. f. 1872, 614. — (3) Vgl. diesen Bericht, aromatische Amine. — (4) Jahresber. f. 1869, 686. — (5) Jahresber. f. 1873, 672; vgl. Pagel, dieser Ber. S. 700. — (6) An den in den folgenden Artikeln citirten Stellen der Deutsch. ch. Ges. Ber. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1349. — (8) Jahresber. f. 1871, 682.

verhüten, und zuletzt auf 200° erhält, wobei die meisten Amidosäuren sich noch nicht zersetzen. Der Rückstand im Kolben wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Bis jetzt wurden so dargestellt : Sulfanilsäure, Methylanilinsulfosäure (1), Orthotoluidinsulfosäure und Paratoluidinmetasulfosäure.

M. Schäfer (2) hat zur Gewinnung von Anhaltspunkten für die Ermittelung der Stellung der NO_2-Gruppe in den *Nitrobromtoluolsulfosäuren* von Hübner und Post (3) diese mit Schwefelammonium reducirt, aus den *Amidosäuren* durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Alkohol die entsprechenden *Diazoverbindungen* und durch Kochen derselben mit Wasser die *Kresolsulfosäuren* dargestellt und untersucht. Zur Darstellung der Bromtoluolsulfosäuren wurde käufliches Bromtoluol ohne Weiteres mit Schwefelsäure behandelt und die gleichzeitig entstandenen Sulfosäuren vermittelst der Baryumsalze getrennt. Von diesen ist das der Orthobrommetasulfotoluolsäure das schwerlöslichste, darauf folgt das der (β)-Parabromorthosulfotoluolsäure, endlich das der (α)-Parabrommetasulfotoluolsäure. Die untersuchten Derivate der direct aus diesen Salzen dargestellten Nitrosäuren sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt :

	Derivate aus Nitroorthobrommetasulfotoluolsäure (Orthobromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitroparabrommetasulfotoluolsäure (α-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitroparabromorthosulfotoluolsäure (β-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).
Freie Amidosäure.	Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen rhombischen Blättern, aus Alkohol in Warzen. Es löst sich 1 Th. bei 21° in 188 Th. Wasser und in 32 Th. Weingeist (4).	$C_7H_5.Br.NH_2.SO_3H$. Krystallisirt aus Wasser in grauweifsen Nadeln. Löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist.	$C_7H_5.Br.NH_2.SO_3H$. Krystallisirt aus Wasser in scharf ausgeprägten kleinen Prismen, die sich schwer in Wasser (1 Th. in 31 Th.), leichter in Weingeist lösen (5).

(1) Dieser Bericht S. 684. — (2) Ann. Chem. 174, 357; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1355. — (3) Jahresber. f. 1873, 655 ff. — (4) Die Säure zerfällt mit Wasser und Brom in Schwefelsäure und *Tribromtoluidin*, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und sich mit Wasserdampf in fast weifsen, bei 82° schmelzenden Flocken verflüchtigt. — (5) Giebt mit Brom und Wasser

	Derivate aus Nitroorthobrommetasulfotoluolsäure (Orthobromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitroparabrommetasulfotoluolsäure (α-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitroparabromorthosulfotoluolsäure (β-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).
Baryumsalz.	$(C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3)_2Ba + H_2O$. Mikroskopische quadratische Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösen.	$(C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3)_2Ba + 4 H_2O$. Kleine weifse Warzen.	$(C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$. Weifse, leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.
Bleisalz.	$(C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3)_2Pb + H_2O$. Leicht lösliche längliche Tafeln, die sich an der Luft gelb färben.		
Natriumsalz.			$C_7H_5.Br.NH_2.SO_3Na + 2 H_2O$. Undeutliche mikroskopische, sehr lösliche Krystalle.
Diazoverbindung.	Bräunliches, leicht zersetzliches Pulver, das sowohl mit Wasser, wie mit Bromwasserstoff *dieselbe* Kresolsäure liefert.	Kurze, dicke, rothe Nadeln, die durch Schlag explodiren und von Wasser, Bromwasserstoffsäure und Weingeist leicht zersetzt werden.	Blafsrothe mikroskopische (rhombische?) Krystalle. Verpufft durch Schlag, sowie bei 160°. Wird leicht zersetzt. Durch HBr entsteht Dibromorthosulfotoluolsäure (siehe unten).
Kresolsulfosäure.			Brauner Syrup.
Baryumsalz.	Mit Wasser dargestellt: grauweifse undeutliche sehr lösliche Krystalle mit $4^1/_2 H_2O$. Mit HBr dargestellt: spiefsige Krystalle mit $3 H_2O$.	$(C_7H_5 . Br . OH . SO_3)_2Ba + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.	$(C_7H_5 . Br . OH . SO_3)_2Ba + 8 H_2O$. Leicht lösliche, weifse, lange, verästelte Nadeln.
Bleisalz.	Weifse, lange, vierseitige Säulen, an der Luft schnell gelb werdend. $(C_7H_5.Br.OH.SO_3)_2Pb + 2H_2O$.		

ebenfalls *Tribromtoluidin*, das aus Weingeist in gelben, glänzenden, bei 72° schmelzenden Schüppchen krystallisirt.

Dibromorthosulfotoluolsäure bleibt beim Verdunsten einer Lösung der Diazoparabromorthosulfotoluolsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure als nicht krystallisirender Syrup. Das *Natriumsalz* $C_7H_5 . Br_2 . SO_3Na + 2 H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in hellgelben verästelten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5 . Br_2 . SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet sehr schwer lösliche, kleine, weberschiffähnliche Krystalle.

F. Jenfsen (1) hat die *Paramidoorthosulfotoluolsäure* untersucht. Dieselbe entsteht neben einer isomeren Säure (2) bei der Behandlung von Paratoluidin mit Schwefelsäure und bei der Reduction der schon von Beilstein und Kuhlberg (3) dargestellten *Paranitrotoluolsulfosäure* (4). Letztere krystallisirt nach Jenfsen aus Wasser in hellen, schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems von der Formel $C_7H_6 . NO_2 . SO_3H + 2^1/_2 H_2O$, welche bei 130° erweichen und bei 133·5° schmelzen. Aus stark schwefelsäurehaltiger Lösung scheidet sie sich wasserfrei aus und schmilzt dann schon bei 130°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. 100 Thl. der wässerigen Lösung enthielten bei 23° 67·71 Thl. wasserhaltige Säure, bei 28° 71·45 Thl. Das *Baryumsalz* besafs die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Zusammensetzung (ebenso das *Bleisalz*), verlor aber über Schwefelsäure oder bei 120° nur $2^1/_2 H_2O$, den Rest erst bei 190°. Das *Kalium-* und das *Ammoniumsalz* bilden lange, feine, wasserfreie Nadeln. Das *Chlorid* $C_7H_6 . NO_2 . SO_2Cl$ krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 43 bis 44·5°. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol. Das *Amid* $C_7H_6 . NO_2 . SO_2NH_2$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung in langen spröden Nadeln vom

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 230; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 55. — (2) Vgl. Pechmann, dieser Bericht S. 694. — (3) Jahresber. f. 1869, 398. — (4) Jenfsen stellte dieselbe dar durch Lösen von Paranitrotoluol in reiner Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmen, bis eine Probe sich in Wasser klar löste.

Schmelzp. 186° ab. Es löst sich schwer in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, noch leichter in Ammoniak. Die vermittelst Schwefelwasserstoff aus der Nitrosäure erhaltene *Paramidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_6 . NH_2 . SO_3H + H_2O$ krystallisirte in harten, farblosen schönen Rhomboëdern, niemals in breiten Säulen (Beilstein und Kuhlberg). Sie löst sich nur schwer in heifsem Wasser, nicht in Alkohol und Aether und ist mit der rhomboëdrischen Säure von Buff (1) sowie mit der β-Toluidinsulfosäure von Malyscheff (2) identisch. Durch Einwirkung von *Brom* auf ihre kochende wässerige Lösung entsteht immer nur ein Monobromderivat, die *Bromparaamidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3H$. Diese Säure bildet glänzende, feine weifse Nadeln, die sich am Lichte und in Lösung dunkler färben, sich sehr schwer selbst in siedendem Wasser, nicht in Weingeist und Aether, ziemlich leicht in Chlor- und Bromwasserstoff lösen. Beim Schmelzen mit Kali tritt kein Bromtoluidin auf. *Kaliumsalz* $C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3K + H_2O$. Leicht lösliche derbe harte Prismen. *Baryumsalz* $(C_7H_5 . Br . NH_2 . SO_3)_2Ba + 7 H_2O$. Aus Wasser in derben Säulen, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirend; verliert das Krystallwasser fast vollständig über Schwefelsäure, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. *Bleisalz.* Leicht lösliche Blättchen. *Silbersalz.* In kaltem Wasser schwer lösliche weifse Nadeln, die sich äufserst leicht bräunen. Aus der Amidosäure stellte Jenfsen die schon von Ascher (3) erhaltene *Diazoverbindung* dar, welche Er als kleine, gelb bis braun gefärbte Nadeln beschreibt, und aus dieser nach bekannten Methoden die entsprechende Toluol-, Kresol-, Bromtoluol- und Chlortoluolsulfosäure. Die erstere erwies sich als identisch mit der von A. Wolkow (4) und von Hübner und Terry (5) beschriebenen *Orthotoluolsulfosäure*, die gebromte Säure mit dem *β-Parabromsulfitoluol* von Hübner und Post (6) und die

(1) Jahresber. f. 1870, 748. — (2) Jahresber. f. 1869, 686. — (3) Jahresber. f. 1871, 619 (1). — (4) Jahresber. f. 1870, 744 (β-Säure). — (5) Jahresber. f. 1871, 672 (α-Säure). — (6) Jahresber. f. 1873, 657.

gechlorte mit der *β-Parachlortoluolsulfosäure* von Hübner und Majert (1). Die *Parakresolorthosulfosäure* $C_7H_6 . OH . SO_3H + 5H_2O$ ist dagegen verschieden von der Sulfosäure aus Para(α-)-Kresol von Engelhardt und Latschinoff (2). Sie hinterbleibt beim Eindampfen als Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in langen weifsen Nadeln erhalten, die bei 98·5° schmelzen, an der Luft verwittern, über Schwefelsäure wasserfrei werden und dann bei 187 bis 188° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Das *Baryumsalz* $[C_7H_6(.OH.)SO_3]_2Ba$ wurde nur amorph erhalten (ebenso die *Alkalisalze* und das *Bleisalz*); seine concentrirte Lösung gab mit Barythydrat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auf Alkoholzusatz verschwindet.

E. Weckwarth (3) hat die von Jenfsen (4) erhaltene *Bromparamidoorthosulfotoluolsäure* zum Ausgangspunkt einer weiteren Untersuchung gemacht. Die erforderliche *Paramidoorthosulfotoluolsäure* stellte Er nach einem Verfahren dar, welches gleichzeitig als zweites Product *Orthoamidoparasulfotoluolsäure* liefert (5), bromirte dieselbe und behandelte sie unter

(1) Jahresber. f. 1873, 662. — (2) Jahresber. f. 1869, 448. — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 191; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 450. — (4) Dieser Bericht S. 689. — (5) In eine Anzahl Literkolben werden je 200 cbcm Toluol und 200 cbcm rauchender Schwefelsäure gebracht und durch anfangs vorsichtiges, zuletzt heftigeres Umschütteln mit einander vereinigt. Nach etwa einer Stunde ist in der Regel die Verbindung vollendet. Zu dem so erhaltenen dickflüssigen oder auch krystallinischen Gemenge von Ortho- und Parasulfotoluolsäure setzt man tropfenweise Salpetersäure von 1·5 spec. Gewicht — indem man nach jedem Zusatz tüchtig umschüttelt und die Abkühlung der heifs gewordenen Mischung abwartet —, bis nach Zusatz einer gröfseren Menge derselben keine Erwärmung mehr eintritt. Man giefst das entstandene Gemenge von Paranitroorthosulfo- und Orthonitroparasulfotoluolsäure in das sechsfache Volum Wasser, colirt nach mehreren Stunden von etwas abgeschiedenem Dinitrotoluol und neutralisirt mit Kalkhydrat. Die Trennung der Säuren geschieht vermittelst der Kalksalze oder vollkommener vermittelst der Bleisalze (in beiden Fällen scheidet sich das Salz der Orthonitrosäure zuerst aus), worauf man sie mit Hülfe von Schwefelammonium amidirt. Waren die Nitrosäuren nur durch die Calciumsalze getrennt worden, so bedürfen die Amidosäuren einer

absolutem Alkohol mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht die *Diazoverbindung* $C_6H_2 . CH_3 . Br\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$. Beim Erwärmen mit Alkohol geht diese in eine Bromtoluolsulfosäure über, welche mit der β-Säure von Wroblevsky (1) identisch zu sein scheint (obgleich nicht immer (2) derselbe Wassergehalt in den Salzen gefunden wurde) und demnach als *Metabromorthosulfotoluolsäure* zu bezeichnen wäre. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als schwach gelber Syrup zurück, der in der Kälte krystallinisch durch Abscheidung mikroskopischer, rhombischer, sehr zerfließlicher Tafeln erstarrt. *Kaliumsalz* $C_7H_6BrSO_3K + H_2O$ (3). Dünne große rhombische Tafeln. Das Krystallwasser entweicht bei 150°. *Natriumsalz* $C_7H_6BrSO_3Na + {}^1/_2 H_2O$. Aus Wasser in stark glänzenden gelben Schuppen, aus Weingeist in zerfließlichen Warzen krystallisirend und in beiden leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur. *Baryumsalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ (4). Feine rosettenförmig gruppirte Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2 H_2O$, den Rest bei 160°. *Strontiumsalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Sr + 2^1/_2 H_2O$. Feine glänzende gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, den Rest bei 160°. *Kupfersalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Cu + {}^1/_2 H_2O$. Zeisiggrüne glänzende

weiteren Trennung, wozu man sie in die Baryumsalze überführt. Aus der Lösung derselben krystallisirt successive das Salz der Orthoamidosäure aus, das der Paramidosäure bleibt in der Mutterlauge. Die erstere Säure krystallisirt in Nadeln und Prismen, die letztere in Rhomboëdern. Ferner wird die wässerige Lösung der Orthoamidosäure in der Wärme durch Eisenchlorid dunkelviolett, die Paramidosäure roth gefärbt. Eine concentrirte Lösung der Orthoamidosäure in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure giebt beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag; kocht man nun, so wird die Flüssigkeit gelb. Die gleiche Lösung der Paramidosäure bleibt beim Verdünnen klar und wird, nun gekocht, blutroth. — (1) Jahresber. f. 1871, 673; vgl. Hübner und Grete, Jahresber. f. 1873, 661. — (2) Oder vielmehr nie. S. — (3) Wroblevsky giebt keinen Wassergehalt an. — (4) Wroblevsky fand in Seinem Salz nur $1^1/_2 H_2O$ (die Angabe $3 H_2O$ im Jahresber. ist demnach zu berichtigen).

Blättchen oder solide Prismen, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. *Bleisalz* (1). In zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalt : 1) $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb + 3^1/_2 H_2O$. Zarte gelbe, zu Warzen gruppirte Säulen, die über Schwefelsäure $^1/_2 H_2O$, den Rest bei 150° verlieren. 2) $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb + 5 H_2O$. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Farbe und Glanz unter Verlust von $1 H_2O$ einbüfsen. Der Rest des Wassers entweicht bei 150°. Das *Chlorid* ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt jedoch in einer Kältemischung strahlig krystallinisch. Das *Amid* krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen weifsen Nadeln (trocken fast wie Baumwolle aussehend) vom Schmelzp. 155°, aus Alkohol oder Aether in glänzenden, bei 154° schmelzenden Schuppen, aus Chloroform in soliden gelben Nadeln, die erst bei 165° und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 162° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, leicht auch in concentrirter Schwefelsäure. Beim Kochen der freien Metabromorthosulfotoluolsäure mit feuchtem *Silberoxyd* scheidet sich alsbald alles Brom als Bromsilber ab (2). Dasselbe Verhalten zeigte die Orthobrommetasulfotoluolsäure, die Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure und die Metabromparakresolorthosulfosäure (aus obiger Diazoverbindung beim Erwärmen mit Wasser entstehend), dagegen nicht, nach Versuchen von Hayduck (3), die gebromten Säuren, die sich von der Orthoamidoparasulfotoluolsäure ableiten. — Einige Salze der *Nitrometabromorthosulfotoluolsäure* wurden durch Behandeln der Salze der Metabromsulfotoluolsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt (4). *Natriumsalz*. $C_7H_5Br . NO_2 . SO_3Na$. Glanzlose, gelbe, leicht lösliche Körner. *Baryumsalz* $(C_7H_5Br . NO_2 . SO_3)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$. Hell-

(1) Nach Wroblevsky mit $3 H_2O$ krystallisirend. — (2) Die Vermuthung, dafs gleichzeitig eine Kresolsulfosäure entstehe, fand Pagel (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1395) nicht bestätigt. — (3) Siehe das Citat in (2). — (4) Die betonte Aehnlichkeit derselben mit den von Wroblevsky erhaltenen Nitroverbindungen findet sich im Krystallwassergehalt mindestens nicht. *S.*

gelbe, glänzende, rosettenartig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. *Calciumsalz* $(C_7H_5Br . NO_2 . SO_3)_2Ca + 5 H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in grofsen gelben Säulen. — Trägt man getrocknete und fein gepulverte Paramidoorthosulfotoluolsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich ohne Färbung und Gasentwicklung. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung über Kalk scheiden sich grofse röthliche Krystalle $C_7H_5 . NO_2\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$ aus, welche beim Erhitzen verpuffen und als *Nitrodiazosulfotoluolsäure* aufzufassen sind. Sie zerlegen sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und *Nitrokresolsulfosäure*. Durch Kochen derselben mit absolutem Alkohol erhielt Pagel (1) *Nitrosulfotoluolsäure*, die in sternförmig gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Ihr *Barymsalz* $(C_7H_6 . NO_2 . SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet schön roth gefärbte, büschelförmig vereinigte Nadeln. Durch Reduction mit Schwefelammonium wird sie in *Amidosulfotoluolsäure* verwandelt, welche in schwer löslichen kleinen Nadeln auftritt und deren *Barymsalz* $(C_7H_6 . NH_2 . SO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$ in leicht löslichen kleinen Prismen anschiefst. Diese Amidosäure ist verschieden von allen bekannten Isomeren, daher sie entweder Orthoamido- oder Metaamidoorthosulfotoluolsäure sein mufs. Zugleich mit der Nitrodiazoverbindung und zuweilen vorherrschend entsteht nach Pagel eine *Dinitrodiazoverbindung* $C_7H_4(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$, welche gelbe, sehr unbeständige Krystalle bildet. *Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure* giebt nach Weckwarth mit rauchender Salpetersäure eine rothe Lösung, aus welcher sich nach vorsichtigem Verdünnen mit wenig Wasser bei längerem Stehen gelbe glänzende Blättchen der *Nitrodiazoverbindung* $C_7H_4 . NO_2 . Br\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$ abscheiden, die beim Erhitzen verpuffen und sich in Wasser unter Stickgasentwicklung und Bildung einer *Nitrobromkresolsulfosäure* zersetzen. Ferner wurden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1894.

Nitrodiazoverbindungen erhalten aus Orthoamidoparasulfotoluolsäure und aus Paramidometasulfotoluolsäure (1).

H. v. Pechmann (2) hat die *Paramidometasulfotoluolsäure* (3) eingehend untersucht. Sie entsteht, wie bekannt, beim Erhitzen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure zugleich mit der *Paramidoorthosulfotoluolsäure* (4) und einer *Paramidodisulfotoluolsäure*. Die Quantität, welche man von jeder Säure erhält, hängt von der Temperatur ab, so dafs bei niedrigerer die Metasulfosäure, bei höherer die Orthosäure und die Disulfosäure vorherrscht. Directe Versuche ergaben, dafs jede der Monosulfosäuren, mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure 20 Minuten auf 180 bis 200° erhitzt, theilweise (die Metasulfosäure zum gröfseren Theil) in die isomere Säure und in Disulfosäure übergeht. Die gröfsere Löslichkeit der Metasulfosäure in Wasser und namentlich in Weingeist erleichtert ihre Trennung von der Paramidoorthosulfosäure. Auch die Bleisalze können zu demselben Zwecke dienen, da das metasulfos. Blei ziemlich schwer, das orthosulfosaure sehr leicht löslich in Wasser ist. Die Disulfosäure bleibt in der Mutterlauge der beiden Monosulfosäuren. Die Eigenschaften der *Paramidometasulfotoluolsäure* fand Pechmann im Allgemeinen übereinstimmend mit den Angaben von Sell, Malyscheff und Buff (3). Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Thl. Wasser; von absolutem Alkohol wird sie kaum, von Aether gar nicht aufgenommen. Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, bei 130° verlieren sie das Krystallwasser vollständig. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid namentlich beim Erwärmen eine rothe Färbung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° zersetzt sich die Säure in Schwefelsäure und Toluidin; letzteres bildet sich auch beim Destilliren mit Kalihydrat. Schmilzt man aber mit Kalihydrat, bis die Wasserstoffentwicklung bedeutend nach-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 452. — (2) Ann. Chem. **178**, 195; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 718. — (3) Vgl. Sell, Jahresber. f. 1863, 426; Malyscheff (α-Toluidinsulfosäure), Jahresber. f. 1869, 686 und Buff, Jahresber. f. 1870, 748. — (4) Dieser Bericht S. 688.

gelassen, so entsteht wesentlich Paraoxybenzoësäure. Von schmelzendem ameisens. Natron wird sie nicht verändert. Das *Barymsalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Ba + 3H_2O$ (1) krystallisirt aus concentrirten Lösungen in farblosen sechsseitigen Blättchen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Es wird erst bei 130° wasserfrei. *Bleisalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Pb + 2H_2O$. Farblose lange Nadeln, viel schwerer löslich als das vorige. Die *Diazoverbindung* $C_7H_6\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$ wird am besten unter Wasser von 30 bis 40° dargestellt. Sie löst sich selbst in Wasser von 60° ohne merkliche Zersetzung und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, schwach rothen, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in farblosen Blättern. Alkohol läfst sie bei seinem Siedepunkt unverändert; bei einem Ueberdruck von 200 mm Quecksilber entsteht *Metasulfotoluolsäure*. Diese bildet nach der Behandlung mit Kohle eine farblose, zerfliefsliche Krystallmasse. *Barymsalz* $(C_7H_7SO_3)_2Ba + 2H_2O$. In Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche Warzen. *Bleisalz* $(C_7H_7SO_3)_2Pb + H_2O$. Aus Wasser in Warzen mit strahligem Gefüge anschiefsend; aus Alkohol konnten keine Nadeln erhalten werden. *Chlorid*. Gelbliches Oel. *Amid*, $C_7H_7SO_2NH_2$. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rhombischen Tafeln, aus concentrirteren in glänzenden Blättchen und Nadeln. Schmelzpunkt etwas unter 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Diese Eigenschaften weichen von den Angaben Müller's (2) zum Theil ab. Durch Kochen mit Wasser wird die Diazosäure in *Parakresolmetasulfosäure* übergeführt, welche beim Eindampfen als rothbrauner Syrup zurückbleibt und mit Eisenchlorid eine prachtvoll blaue, durch Mineralsäuren verschwindende Färbung giebt. Die Salze, welche schwer zu entfärben sind, stimmen vollkommen mit denen der von Engelhardt und Latschinoff (3) auf gleiche Weise

(1) Malyscheff giebt die Formel $5\,C_7H_8NSO_3ba + 4H_2O$. — (2) Jahresber. f. 1871, 669; auch von denen Pagel's (dieser Bericht S. 701). *S.* — (3) Jahresber. f. 1869, 448.

erhaltenen α-Kresolsulfosäure überein. Das *Bleisalz*, dessen Wassergehalt Sie nicht angeben, krystallisirt aus Wasser in zu Warzen vereinigten Nadeln $(C_7H_7SO_4)_2Pb + 3H_2O$, aus verdünntem Weingeist, in welchem es etwas weniger löslich ist, in glänzenden Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefert diese Kresolsulfosäure Paraoxybenzoësäure neben zweifelhaften Spuren von Protocatechusäure (1). Erwärmen mit Salpetersäure führt sie in das schon auf S. 479 beschriebene *Dinitroparakresol* über, welches auch entsteht, wenn die Diazoverbindung einige Zeit der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure überlassen wird, oder wenn man die wässerige Lösung, aus welcher sich die Diazoverbindung abgeschieden hat, eindampft. Durch Zersetzung der letzteren mit Bromwasserstoffsäure wurde eine *Parabrommetasulfotoluolsäure* erhalten, welche hinsichtlich des *Baryum-* und *Bleisalzes* mit dem α-Parabromsulfitoluol von Hübner und Retschy (2) übereinstimmt. Dagegen bildete das *Chlorid*, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 61° schmelzende Krystalle und das *Amid* schmolz auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 147°. Die freie, aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure $C_7H_6BrSO_3H + H_2O$ beschreibt Pechmann als farblose Blätter und Prismen, welche bei 100°, aber nicht über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, bei 105 bis 110° ohne Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. — Trägt man Paramidometasulfotoluolsäure in kalte rauchende Salpetersäure ein, so wird sie in *Orthonitrodiazometasulfotoluolsäure* $C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$ verwandelt. Durch Fällen mit Wasser wird dieselbe als voluminöser, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag, durch Verdunsten der salpeters. Lösung bei Lufttemperatur in langen, zerbrechlichen, dunkelvioletten Nadeln erhalten. Sie explodirt beim Erhitzen und Schlagen sehr heftig und giebt beim Erwärmen mit Wasser eine intensiv violette

(1) Vgl. Barth, Jahresber. f. 1870, 558. — (2) Jahresber. f. 1873, 656; allerdings verwittern nach Pechmann beide Salze über Schwefelsäure. *S.*

Lösung. Durch Kochen mit Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht daraus eine *Orthonitrometasulfotoluolsäure*, deren *Baryumsalz* $(C_7H_6 . NO_2 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ in gelben glänzenden Blättchen krystallisirt, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und bei 150° das Krystallwasser verlieren. Schwefelammonium führt sie in *Orthoamidometasulfotoluolsäure* $C_7H_6 . NH_2 . SO_3H + H_2O$ über, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, farblose mikroskopische Nadeln bildet, sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser und Alkohol löst und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid namentlich beim Erwärmen eine intensiv rothgelbe Färbung giebt. Die Salze derselben sind leicht löslich. Das *Bleisalz* krystallisirt in wohlausgebildeten mikroskopischen (monoklinen ?) Prismen. Beim Destilliren mit Kalihydrat giebt sie *Orthotoluidin*, wodurch die Stellung der Amidogruppe und die der Nitrogruppe in der Nitrosäure fixirt ist (1). — Wird die Paramidometasulfotoluolsäure mit 2 Mol. Brom zusammengebracht, so zerfällt sie vollständig in Schwefelsäure und *Dibromtoluidin* (2) :



$$C_7H_6 . NH_2 . SO_3H + 2 Br_2 + H_2O = C_7H_5Br_2NH_2 + SO_4H_2 + 2 HBr.$$

Bei Anwendung von mehr Brom ist die Zersetzung dieselbe, nur wird *Tribromtoluidin* (3) gebildet. Leitet man aber die Dämpfe von 1 Mol. Brom durch die kalte wässerige Lösung der Säure, so entsteht aufser Dibromtoluidin, welches sich niederschlägt, noch *Bromparamidometasulfotoluolsäure*, welche in

(1) Die Nitrosäure ist vielleicht mit der von Beilstein und Kuhlberg (Jahresber. f. 1869, 400) aus Ortho-(früher Meta-)nitrotoluol erhaltenen, die Amidosäure mit deren Reductionsproduct (a. a. O. 401) oder mit der Orthoamidometasulfotoluolsäure von Pagel (dieser Bericht S. 700) identisch. S. — (2) Dieses *Dibromtoluidin* $C_7H_5Br_2NH_2$ schmilzt bei 74° und besitzt auch die sonstigen Eigenschaften des von Wroblevsky (Jahresber. f. 1869, 685) durch Einleiten von Brom in eine Lösung von salzs. Paratoluidin erhaltenen Dibromtoluidins. — (3) Dieses *Tribromtoluidin*, welches noch nicht beobachtet zu sein scheint, krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen farblosen Nadeln, die bei 113° schmelzen und leicht sublimiren. Von beigemischtem Dibromtoluidin befreit man es durch Auskochen mit Salzsäure (die salzs. Lösung scheidet beim Erkalten das Dibromtoluidin wieder aus).

Lösung bleibt und daraus mittelst des schwerlöslichen Barytsalzes isolirt wird. Die freie Säure $3 C_7H_5Br . NH_2 . SO_3H + 2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder Weingeist, in denen sie leicht löslich ist, in gelben Nadeln, welche ihr Krystallwasser erst bei 130° verlieren und sich über 200°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. In Aether ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein, beim Destilliren mit Kalihydrat wird *Bromtoluidin* als farbloses Oel erhalten, das mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. *Kaliumsalz* $C_7H_7BrNSO_3K$. Dicke farblose Prismen, ziemlich löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser. *Barytsalz* $(C_7H_7BrNSO_3)_2Ba + 2 H_2O$. Kleine harte glänzende rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure nicht verwittern. Schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol löslich. *Bleisalz* $(C_7H_7BrNSO_3)_2Pb$. Farblose glänzende Nadeln, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. *Silbersalz* $C_7H_7BrNSO_3Ag$, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in feinen kurzen Nadeln aus und krystallisirt aus heifsem Wasser in langen farblosen Nadeln. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, am Lichte färbt es sich grau. — Aus der gebromten Säure entsteht durch salpetrige Säure die *Diazoverbindung* $C_7H_5Br\left\{\begin{matrix}SO_3\\N{=}N\end{matrix}\right\rangle$, ein braunrothes Pulver (mikroskopische rhombische Tafeln), welches durch Hitze und Schlag explodirt, sich schon mit kaltem Wasser langsam zersetzt, aber nicht beim Kochen mit Alkohol. Bei Erhöhung des Drucks entsteht *Brommetasulfotoluolsäure*. Diese bildet nach der Reinigung eine farblose Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* $C_7H_6BrSO_3K$ krystallisirt aus nicht zu verdünnter Lösung in schönen Prismen. *Barytsalz* $2 C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 7 H_2O$. Farblose, derbe lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. *Bleisalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb + 3 H_2O$. Aus heifser Lösung in Gruppen langer Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. Das *Chlorid* schmilzt bei 53°, das *Amid* bei 134°. Das Chlorid und Amid der Orthobromsulfotoluolsäure von Müller (1)

(1) Jahresber. f. 1873, 658.

besitzt denselben Schmelzpunkt, der Wassergehalt der Salze weicht jedoch vollständig ab (1). — *Paramidodisulfotoluolsäure* $C_7H_5NH_2(SO_3H)_2 + H_2O$. Setzt sich aus der sehr concentrirten Mutterlauge der beiden Monosulfosäuren in Warzen ab. Sie ist auch in Weingeist sehr löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 130°. Das *Baryumsalz* $C_7H_7N(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Weingeist zur heifsen concentrirten Lösung in feinen glänzenden Blättchen aus. Es verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Das *Bleisalz* wird auf gleiche Art in kleinen harten Warzen erhalten und ist noch leichter in Wasser löslich. Da die Disulfosäure aus beiden Monosulfosäuren entsteht, so ist sie wohl Paramidoorthosulfometasulfotoluolsäure (2).

F. Lorenz (3) erhielt durch Erwärmen von 1 Th. *Metatoluidin* mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 175° ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure. Erstere fällt beim Verdünnen mit Wasser aus, während letztere in Lösung bleibt. Die *Metamidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_6NH_2 . SO_3H$ krystallisirt in dicken rhombischen Tafeln, die erst über 275°, ohne vorher zu schmelzen, verkohlen und in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich sind. Das leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Ba + 9H_2O$ krystallisirt in dünnen Tafeln oder langen Prismen, das *Bleisalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Pb + 3^1/_2 H_2O$ in Warzen. Auf Zusatz von überschüssigem Brom zur wässerigen Lösung der Säure tritt vollständige Zersetzung in Schwefelsäure, Bromwasserstoff und *Tribromtoluidin* $C_7H_6Br_3N$ ein. Dieses krystallisirt aus Weingeist in röthlichen, bei 95° schmelzenden Nadeln und sublimirt in feinen weifsen Nadeln, die erst bei 101° schmelzen. Es löst sich nicht in concentrirter Natronlauge und Salzsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden. Behandelt man die

(1) In demselben Verhältnifs steht die Säure zu der von Pagel (dieser Bericht S. 700). *S.* — (2) Dafs die Sulfogruppen gerade die Stellen 2 und 3 einnehmen, wie Pechmann meint, ist damit nicht gesagt, sogar unwahrscheinlich. *S.* — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 449.

Amidosulfosäure unter Weingeist von 60 Proc. mit salpetriger Säure, so geht sie in eine Diazosäure über, welche beim Kochen mit Alkohol *Orthosulfotoluolsäure* liefert. Die Constitution der Monosulfosäure ist damit erwiesen. Die *Metatoluidindisulfosäure* setzt sich beim Abdampfen sehr leicht in Monosulfosäure und freie Schwefelsäure um. Beim Behandeln mit Barytwasser und Kohlensäure liefert sie ein *saures Baryumsalz* $(C_7H_7N . SO_3H . SO_3)_2Ba + 12^1/_2 H_2O$? (1), welches in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Das *Bleisalz* $C_7H_7N(SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ bildet harte gelblichweifse Krusten, welche sich in Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht lösen.

Pagel (2) ist bei einer Wiederholung der Untersuchung von Gerver (3) über die *Orthotoluidinsulfosäure* (4) zu etwas abweichenden Resultaten bezüglich der aus der Diazoverbindung dargestellten *Orthobromtoluolsulfosäure* gelangt. Die Säure selbst wurde in sehr löslichen sechsseitigen Blättchen erhalten, das *Baryumsalz* in warzigen Krystallen von der Formel $(C_7H_6Br . SO_3)_2Ba + {}^1/_2 H_2O$ (früher 9 H_2O). Neu beschrieben sind : *Kaliumsalz* $C_7H_6Br . SO_3K + H_2O$; in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen. *Calciumsalz* $(C_7H_6Br . SO_3)_2Ca + H_2O$; sternförmig vereinigte Blättchen. *Bleisalz* $(C_7H_6Br . SO_3)_2Pb + 2 H_2O$; zu Warzen vereinigte kurze Nadeln. *Kupfersalz* $(C_7H_6Br . SO_3)_2Cu + 3 H_2O$; mikroskopische Tafeln. Das *Chlorid* bildet gefiederte Krystalle, die bei 53° schmelzen, das *Amid* je nach dem Lösungsmittel Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt zwischen 134 und 137° lag. Zeigt sich in den letzteren Daten Uebereinstimmung mit dem Orthobrommetasulfitoluol von Hübner und Post (5), so wurde doch der Wassergehalt der meisten Salze anders gefunden. Die Identität beider Säuren ist daher zweifelhaft. Etwas gröfsere Uebereinstimmung

(1) Im Original steht die unmögliche Formel $[C_7H_7N(SO_3)_2]_2Ba + 12^1/_2 H_2O$? — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1392. — (3) Jahresber. f. 1873, 672. — (4) Das *Baryumsalz* derselben enthält nicht, wie früher angegeben, 3, sondern 7 H_2O. — (5) Jahresber. f. 1873, 658; vgl. Pechmann, dies. Ber. S. 698.

zeigt die durch Entbromung dargestellte *Toluolsulfosäure* mit dem Metasulfitoluol (1). Sie blieb beim Eindampfen der Lösung als krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Die Salze waren alle leicht löslich. Das *Kaliumsalz* $C_7H_7 . SO_3K + 2 H_2O$ bildet dünne hygroskopische Blättchen, das *Baryumsalz* $(C_7H_7 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ kleine Warzen, das *Bleisalz* $(C_7H_7 . SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ kurze, zu Warzen vereinigte Nadeln. Das *Chlorid* ist ein nicht krystallisirendes Oel, das *Amid* krystallisirt in ziemlich grofsen, bei 104° schmelzenden Blättern (2). Auch das *Baryumsalz* der aus der Bromtoluolsulfosäure dargestellten *Nitrobromtoluolsulfosäure* stimmte im Wassergehalt mit dem von Müller (3) beschriebenen, sowie das *Baryumsalz* der *Amidosäure*, welche durch Reduction der Nitrosäure in mikroskopischen schwer löslichen Nadeln erhalten wurde, mit dem amidoorthobrommetasulfotoluols. Baryum $(C_7H_6Br . NH_2 . SO_3)_2Ba + H_2O$ von Schäfer (4). Es ist daher am wahrscheinlichsten, dafs die den Ausgangspunkt der Untersuchung bildende Säure (welche durch Erhitzen theils des Orthotoluidins mit rauchender Schwefelsäure, theils des ätherschwefels. Orthotoluidins auf 200° dargestellt und in beiden Fällen identisch befunden war) *Orthotoluidinmetasulfosäure* ist.

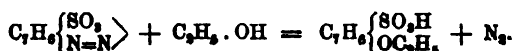
M. Hayduck (5) hat die *Orthoamidoparasulfotoluolsäure* ausführlich untersucht. Die Eigenschaften der Säure, welche nach dem von Weckwarth (6) angegebenen Verfahren dargestellt wurde, sowie die ihres *Baryumsalzes* fand Er übereinstimmend mit den Angaben von Bek (7) und Beilstein und Kuhlberg (7). 100 Th. Wasser lösen bei 11° 0·974 Th. der Säure; in heifsem Wasser ist sie viel löslicher. Das *Bleisalz* $C_7H_6 . NH_2 . SO_3)_2Pb$ bildet gebliche Prismen, viel schwerer löslich als das Baryumsalz. Die Säure wird bei 200° von rauchen-

(1) Jahresber. f. 1873, 658; vgl. auch Pechmann, dieser Bericht S. 695. — (2) Müller (Jahresber. f. 1871, 669) fand den Schmelzpunkt des Amids bei 91 bis 92°. (Auch im Wassergehalt des Kaliumsalzes — nach Müller $C_7H_7SO_3K + {}^1/_2 H_2O$ — findet sich eine Abweichung. *S.*) — (3) Jahresber. f. 1871, 676. — (4) Dieser Bericht S. 687. — (5) Ann. Chem. Pharm. **172**, 204 und **174**, 348; Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 552 u. 1358. — (6) Dieser Bericht S. 690. — (7) Jahresber. f. 1869, 401; hier als Metaderivat bezeichnet.

der Salzsäure und, abgesehen von theilweiser Verkohlung, auch von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, verhält sich also den Paramidotoluolsulfosäuren unähnlich (1). Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert sie viel Ammoniak und wenig Anilin, bei gemäſsigtem Schmelzen mit Kali *Anthranilsäure*. Durch Schmelzen mit ameisens. Natron wird sie nicht verändert. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure giebt sie ein nach Chinon riechendes Destillat, aus dem jedoch nur sehr geringe Mengen mikroskopischer Täfelchen zu erhalten waren. Behandelt man die Säure mit Salzsäure und chlors. Kali, so geht sie in *Trichlororthotoluchinon* $C_7H_3Cl_3O_2$ über, welches groſse glänzende gelbliche, an der Luft sich dunkler färbende Tafeln von starkem Chinongeruch und 232° Schmelzpunkt darstellt. Dasselbe verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und giebt mit Natronlauge eine tiefbraune Lösung, aus der sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle absetzen. Durch Behandlung mit schwefliger Säure bei 120° geht es in das bei 197° schmelzende *Trichlortoluhydrochinon* über. Das von Southworth (2) aus Orthokresol erhaltene *Trichlortoluchinon* ist mit dem beschriebenen identisch. Zur Darstellung der *Diazoverbindung* $C_7H_6\left\{\begin{matrix}SO_3\\N{=}N\end{matrix}\right\rangle$ übergieſst man die Orthoamidoparasulfotoluolsäure mit einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis eine Probe sich mikroskopisch als reine Diazosäure erweist. Diese bildet ein aus gut ausgebildeten mikroskopischen monoklinen Prismen bestehendes weiſses Pulver, das beim Schlagen explodirt, sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung löst, in Weingeist fast unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure zersetzt sich die Diazosäure unter Bildung von *Orthokresolsulfosäure* (3). Das *Baryumsalz* derselben $(C_7H_6 . OH . SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ wurde in körnigen, aus mikrosko-

(1) Vgl. Pechmann, dieser Bericht S. 694. — (2) Jahresber. f. 1873, 502. — (3) Auf gleiche Art schon von Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. f. 1869, 451) erhalten.

pischen Prismen zusammengesetzten Massen erhalten. Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* $C_7H_6 . OH . SO_3K + \frac{1}{2} H_2O$ scheidet sich aus kochendem absolutem Alkohol als gelbliches krystallinisches Pulver, aus wasserhaltigem in kurzen büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Beim Schmelzen mit Kali geht die Orthokresolsulfosäure in *Salicylsäure* über. Bromwasserstoffsäure verwandelt die Diazosäure in der Wärme in *Orthobromparasulfotoluolsäure*. Dieselbe ist von der Orthobrommetasulfotoluolsäure von Hübner und Post (1) wesentlich verschieden. *Kaliumsalz* $C_7H_6BrSO_3K$. Weifse warzenförmige Aggregate mikroskopischer Nadeln von grofser Löslichkeit. *Baryumsalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba + 2 H_2O$. Weifse unregelmäfsige mikroskopische Tafeln, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. *Bleisalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmige Massen ohne erkennbare Krystallform. In kaltem Wasser schwer löslich. Verliert über Schwefelsäure langsam einen Theil seines Krystallwassers. Das *Chlorid* schmilzt bei 54°. Das *Amid* scheidet sich aus heifsem Wasser in mikroskopischen Prismen ab, die bei 151° schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösen. — Gegen absoluten Alkohol verhält sich die Diazoparasulfotoluolsäure eigenthümlich, es entsteht nicht Toluolsulfosäure, sondern *Aethylkresolsulfosäure* nach der Gleichung:



$$C_7H_6\begin{cases}SO_3\\N{=}N\end{cases}\!\!> + C_2H_5 . OH = C_7H_6\begin{cases}SO_3H\\OC_2H_5\end{cases} + N_2.$$

Das *Kaliumsalz* derselben $C_7H_6 . OC_2H_5 . SO_3K + H_2O$ bildet weifse perlmutterglänzende, zu dünnen Lamellen vereinigte Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen und schon über Schwefelsäure wasserfrei werden. *Baryumsalz* $(C_7H_6 . OC_2H_5 . SO_3)_2Ba + 3 H_2O$. Sehr kleine, in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln. *Bleisalz* $(C_7H_6 . OC_2H_5 . SO_3)_2Pb + 3 H_2O$. Lange, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Verliert über Schwefelsäure kein

(1) Jahresber. f. 1873, 655.

Wasser, ebenso das Baryumsalz. Schmelzendes Kali führt die Aethylkresolsulfosäure nicht in Aethylsalicylsäure, sondern in *Salicylsäure* über. — Ganz dasselbe Verhalten zeigt die Diazosäure gegen *Methylalkohol.* Es bildet sich eine *Methylkresolsulfosäure,* deren *Baryumsalz* $(C_7H_6 . OCH_3 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$ in kleinen Blättern krystallisirt. Weitere Versuche mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Phenol führten zu keinem klaren Resultat. — Beim Eintragen von Orthoamidoparasulfotoluolsäure in kalte rauchende Salpetersäure bildet sich eine *Nitrodiazosäure* $C_7H_5 . NO_2\left\{\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}\right\rangle$. Sie scheidet sich beim Verdünnen mit eiskaltem Wasser als voluminöser weifser Niederschlag ab, der beim Erhitzen verpufft und durch Schlag explodirt. Kochender absoluter Alkohol ist selbst bei einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber ohne Einwirkung darauf. Kochendes Wasser führt sie in eine *Nitroorthokresolparasulfosäure* $C_7H_5 . OH . NO_2 . SO_3H$ über, welche beim Stehen im Vacuum zu einem zerfliefslichen Krystallbrei erstarrt und zwei Baryumsalze liefert. 1. *Dibaryumsalz* $(C_7H_5NO_2 . O . SO_3)_2Ba_2 + 6^1/_2 H_2O$ (1), vermittelst Barythydrat erhalten, bildet orangerothe, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, das Krystallwasser erst bei 110° verlierend. 2. *Monobaryumsalz* $(C_7H_5 . NO_2 . OH . SO_3)_2Ba + 5 H_2O$ (2), entsteht beim Kochen mit kohlens. Baryum und stellt honiggelbe harte flache monokline Prismen dar, die sich in Wasser leichter als Salz 1. lösen und über Schwefelsäure nicht entwässert werden. Dieselbe Säure entsteht beim Erwärmen der Nitrodiazoverbindung mit gewöhnlicher Schwefelsäure. — Bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bildet sich *Nitroorthobromparasulfotoluolsäure* und dieselbe Säure entsteht auch beim Nitriren der oben besprochenen Bromsulfotoluolsäure. Sie hinterbleibt beim Verdunsten als feste, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, in Wasser und Weingeist

(1) In den Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 554 steht irrthümlich statt Ba_2 : Ba. — (2) Offenbar nicht $(C_7H_5 . NO_2 . O . SO_3)_2Ba + 5 H_2O$, wie durchweg geschrieben ist.

leicht lösliche Masse. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5Br . NO_2 . SO_3)_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in atlasglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. Das *Chlorid* krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, das *Amid* $C_7H_5 . Br . NO_2 . SO_2NH_2$ aus Alkohol in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in kochendem Alkohol lösen. Beide Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen. Durch Behandlung mit Schwefelammonium geht die Nitrosäure in *Amidoorthobromparasulfotoluolsäure* über, welche jedoch nur in amorphem und unreinem Zustande erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Natriumamalgam erhält man aus dieser eine *Amidoparasulfotoluolsäure*, welche von allen bekannten und namentlich von der zur ganzen Untersuchung angewandten Orthoamidoparasulfotoluolsäure verschieden und daher als *Metamidoparasulfotoluolsäure* zu bezeichnen ist. Dieselbe krystallisirt in scharf ausgeprägten, büschelförmig vereinigten mikroskopischen (aus sehr verdünnten Lösungen auch makroskopischen) Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist schwer lösen (1 Th. bei 16° in 715 Th. Wasser). Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches über Schwefelsäure langsam entweicht. Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* sind amorph. — Bei der Einwirkung von Brom auf Orthoamidoparasulfotoluolsäure entsteht nur *eine* Verbindung, die *Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure* $C_7H_4Br_2 . NH_2 . SO_3H + H_2O$. Sie bildet aus heifsem Wasser krystallisirt lange haarfeine Nadeln, aus heifsem Alkohol schiefst sie in sternförmig gruppirten Nadeln an. In beiden Lösungsmitteln ist sie in der Kälte schwer, in der Siedehitze leicht löslich. Erst bei höherer Temperatur verliert die Säure ihr Krystallwasser, indem sie zu hygroskopischem Pulver zerfällt, noch höher erhitzt (150°) zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Das *Baryumsalz* $(C_7H_4Br_2NH_2 . SO_3)_2Ba + 9 H_2O$, kugelförmig vereinigte Nadeln, löst sich in Wasser leicht und wird schon über Schwefelsäure wasserfrei. Durch salpetrige Säure wird *Dibromorthodiazoparasulfotoluolsäure* erhalten, ein weifser gelatinöser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Nieder-

schlag, welcher sich in Wasser und Weingeist fast nicht löst und durch kochenden absoluten Alkohol nicht angegriffen wird. Beim Kochen mit Wasser entsteht *Dibromorthokresolparasulfosäure*, welche beim Verdunsten als dunkler Syrup zurückbleibt. Das *Baryumsalz* derselben $(C_7H_4Br_2 . OH . SO_3)_2Ba + 8^1/_2 H_2O$ und das *Kaliumsalz* $C_7H_4Br_2 . OH . SO_3K + H_2O$ krystallisiren in leicht löslichen Blättchen. Verdampft man die Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure, so hinterbleibt *Tribromparasulfotoluolsäure* als gelbliche zerfliefsliche feste Masse. Das *Baryumsalz* $(C_7H_4Br_3SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ bildet sehr schwer lösliche weifse Warzen, das *Kaliumsalz* $C_7H_4Br_3SO_3K$ blendend weifse Nadeln, die sich sehr leicht in heifsem, viel weniger in kaltem Wasser lösen. Das *Chlorid* ist ein nicht krystallisirendes zähes Oel, das *Amid* ein röthliches unkrystallinisches, in kochendem Wasser kaum lösliches Pulver. — Eine *Nitrodiazoverbindung* der *Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure* wird beim Eintragen letzterer in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser als weifser Niederschlag erhalten. Erwärmt man diesen mit Bromwasserstoffsäure, so entwickelt sich Brom und gleichzeitig entsteht dieselbe Tribromparasulfotoluolsäure, welche oben beschrieben wurde.

Das *Toluylendiamin* wird nach J. Wiesinger (1) durch Nordhäuser Schwefelsäure leicht in eine *Monosulfosäure (Diamidosulfitoluol)* übergeführt. Dieselbe bildet kleine durchsichtige Prismen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Er beschreibt folgende Salze: *Natriumsalz* $C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3Na + 4 H_2O$. Grofse schiefe farblose, leicht lösliche Tafeln. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3K + H_2O$. Lange farblose seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. *Calciumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3]_2Ca + 6^1/_2 H_2O$. Sechs- oder achtseitige, schiefe, derbe oder sehr zarte, durchsichtige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. *Baryumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3]_2Ba + 6^1/_2 H_2O$. Schiefe (mo-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 464.

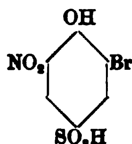
nokline?) farblose Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. *Strontiumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3]_2Sr + 7 H_2O$. Farblose durchsichtige schiefe derbe Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht löslich sind. *Magnesiumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3]_2Mg + 5H_2O$. Farblose derbe schiefwinklige, in Wasser leicht lösliche Tafeln. *Mangansalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 . SO_3]_2Mn + 3 H_2O$. Hellrothe schiefe verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen. Das *Kupfersalz* bildet dunkle Nadeln in der Form der Wetzsteine.

Die früher (1) bereits als ziemlich sicher hingestellte Identität der direct aus den Amidophenolen und der aus den entsprechenden Nitrophenolsulfosäuren durch Reduction dargestellten *Amidophenolsulfosäure* ist nach einer weiteren Mittheilung von J. Post und F. Brackebusch (2) noch keineswegs als erwiesen anzusehen. Vergleichende Löslichkeitsbestimmungen (3) führten zu keinem entscheidenden Resultat und auch der Versuch, die Frage duch Vergleichung der Brom- oder Jodsubstitutionsproducte zu lösen, hatte bisher keinen Erfolg. Bezüglich der Darstellung der *Nitrophenolsulfosäure* aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol bemerken Post und Brackebusch berichtigend, daſs man das Gemisch von Schwefelsäure und Nitrophenol ohne Nachtheil einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erhitzen und so die Umwandlung zu einer vollständigen machen könne, wenn man völlig trockenes Nitrophenol anwende. Die frühere (in den vorigen Jahresbericht nicht übergegangene) Angabe von Post, wonach die in Rede stehende Nitrophenolsulfosäure sogleich nach ihrer Freimachung aus dem Barytsalz krystallisire, ist dahin zu berichtigen, daſs, was damals für die freie Säure gehalten wurde, das saure Barytsalz derselben war. Die Säure selbst ist, übereinstimmend mit den Angaben Körner's (4), sehr löslich und krystallisirt erst nach

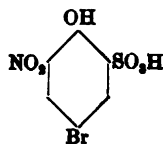
(1) Jahresber. f. 1873, 666. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 168. — (3) Wir verzichten auf die Wiedergabe ihrer Ergebnisse, da „die während des langsamen Verdunstens über Schwefelsäure sich vollziehende Zersetzung eine genaue Bestimmung verwehrte.“ — (4) Jahresber. f. 1872, 604.

längerem Stehen über Schwefelsäure in schönen wohlausgebildeten farblosen Säulen. — Für die Darstellung der Amidosulfophenole ist die Isolirung der Amidophenole nicht nöthig, man kann direct das bei der Reduction der Nitrophenole erhaltene und durch überschüssige rohe Salzsäure ausgefällte Zinndoppelsalz verwenden, vortheilhaft jedoch nur in Quantitäten von etwa 10 g auf einmal. — In dem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf bei 45° schmelzendes Nitrophenol konnten Post und Brackebusch neben der bekannten, von Kekulé (1) dargestellten Nitrophenolsulfosäure eine zweite, isomere, *nicht* auffinden. H. E. Armstrong und J. D. Brown (2) sind dagegen der Ansicht, dafs bei dieser Reaction, wie bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf flüchtiges Nitrophenol, zwei isomere Sulfosäuren entstehen. Sie schliefsen diefs daraus, dafs das *Dikaliumsalz* der aus roher Nitrophenolsulfosäure dargestellten *Bromnitrophenolsulfosäure* aus einem Gemenge zweier Salze, eines (in überwiegender Menge vorhandenen) gelben und eines rothen, besteht, welche bei der Behandlung mit Brom *dasselbe*, bei 117° schmelzende Dibromnitrophenol, bei der Behandlung mit Salpetersäure dagegen *verschiedene* Dinitrobromphenole liefern (3).

(1) Jahresber. f. 1867, 637. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 923. — (3) Dieser Schlufs beruht auf der Annahme, dafs bei der Einwirkung des Broms und der Salpetersäure auf die beiden Kalisalze, deren Säuren Sie durch die Formeln



Bromnitrophenolparasulfosäure (Hauptproduct)



Bromnitrophenolmetasulfosäure

darstellen, Br resp. NO_2 *an die Stelle von* SO_3H eintreten, einer Annahme, welche Armstrong einige Zeilen weiter (S. 925) für die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolparasulfosäure nicht gelten lassen will. Denselben Einwand macht auch Post (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1325).

H. E. Armstrong und J. D. Brown (1) fanden, daſs die durch Jodiren der Nitrophenolsulfosäure aus flüchtigem Nitrophenol entstehende *Jodnitrophenolsulfosäure* (2) bei der Behandlung ihres Kalisalzes mit Brom in eine *Bromnitrophenolsulfosäure* übergeht, welche mit der direct aus Nitrophenolsulfosäure durch Einwirkung von Brom dargestellten (3) identisch ist.

J. Post (4) hat das Nitrosulfiphenol (5) aus Nitrophenol (Schmelzp. 114°) durch Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Vermeidung jeder Erwärmung in ein *Dinitrosulfiphenol* übergeführt, dessen *Ammonsalz* sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen läſst. Auch aus dem isomeren Nitrosulfiphenol (aus flüchtigem Nitrophenol) wird auf gleiche Art ein schwer lösliches Ammonsalz erhalten, das wahrscheinlich ebenfalls einem Dinitrosulfiphenol angehört. Auch aus Disulfiphenol scheint durch Nitriren nur ein Dinitromonosulfiphenol zu entstehen. — *Metasulfiphenol* ist viel schwieriger zu nitriren als die Paraverbindung; man muſs jede Erwärmung vermeiden und die Vollziehung des Processes der Zeit überlassen.

J. G. Kramers (6) theilte eine Untersuchung über die *Monosulfosäuren des Metachlorphenols* von Faust (7) mit. Trägt man das Chlorphenol allmählich in kleinen Mengen in ein sorgfältig abgekühltes Gemisch von 1 Th. rauchender mit 1 bis 2 Th. englischer Schwefelsäure ein, so erhält man eine rothbraune oder grüne ölige Flüssigkeit, aus welcher sich erst nach mehreren Stunden feste Massen absetzen („flüssiges Rohproduct"). Bei Anwendung unverdünnter rauchender Schwefelsäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 928. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 540. — (3) Mit welcher? vgl. den vorhergehenden Artikel. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1328. — (5) Bezüglich der Nomenklatur vgl. Jahresber. f. 1873, 656, Anm. (2). — (6) Ann. Chem. **172**, 331. — (7) Jahresber. f. 1872, 392; Kramers stellte dasselbe aus Phenol dar und erhielt es (etwa 1/3 des angewandten Phenols) als farbloses, bei 175 bis 176° siedendes Oel (Quecksilberfaden ganz im Dampf, 760 mm Druck), welches bei — 12° erstarrte und bei + 7° wieder schmolz. In angesäuerter alkoholischer Lösung wird es von Natriumamalgam nicht angegriffen.

oder Vernachlässigung der Abkühlung erstarrt das Ganze, sobald es kalt geworden, zu einer festen Masse, die aus kleinen Krystallen besteht („festes Rohproduct"). Das flüssige Rohproduct enthält neben γ-Chlorphenolsulfosäure etwas δ-Säure, das feste kaum eine Spur von dieser. Im ersten Fall trennt man die Säuren vermittelst der Dicalciumsalze, von denen das δ-Salz bedeutend schwerer löslich ist und sich zuerst ausscheidet. — *γ-Chlorphenolsulfosäure*. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff isolirte und auf dem Wasserbade concentrirte Säure krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen von der Formel $C_6H_3Cl . OH . SO_3H + H_2O$ unter dem Exsiccator in kleinen farblosen Würfeln. Sie zerfließt an der Luft. Ueber 80° zersetzt sie sich unter Bräunung und theilweiser Schmelzung, den Geruch des Chlorphenols verbreitend. Sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht oder wenig in Benzol, Ligroïn oder Chloroform. Mit *Eisenchlorid* färbt sich die Lösung prachtvoll violett. *Silbernitrat* wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reducirt. Die verschiedenen sauren und neutralen Salze wurden meistens aus den „Rohproducten" nach naheliegenden Methoden dargestellt. *Monokaliumsalz* $C_6H_3Cl . OH . SO_3K + {}^1/_2 H_2O$. Große farblose glänzende (trikline?) Prismen, die ihr Wasser erst bei 120° verlieren und sich bei 180° noch nicht zersetzen. Löst sich in 7·11 Th. Wasser von 9°, etwas schwerer in Alkohol. *Dikaliumsalz* $C_6H_3Cl . OK . SO_3K + 3^1/_2 H_2O$. Krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in sehr löslichen, an der Luft zerfließenden verwachsenen Blättern. *Mononatriumsalz* $C_6H_3Cl . OH . SO_3Na + H_2O$. Gelblichweiße, in Alkohol und in Wasser äußerst lösliche Masse. *Dinatriumsalz* $C_6H_3Cl . ONa . SO_3Na + 3 H_2O$. Scheidet sich aus der syrupdicken wässerigen Lösung in undeutlichen weißen Krystallen aus. In Alkohol ist es fast unlöslich. *Monocalciumsalz* $(C_6H_3Cl . OH . SO_3)_2Ca + H_2O$. Kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. *Dicalciumsalz* $C_6H_3Cl . {}^{O}_{SO_3} Ca + 3^1/_2 H_2O$. Weiße traubige, bald verwitternde Krystallmasse. Löst sich in 2·64 Th. Wasser von 12°. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Kohlensäure fällt aus der wässerigen Lösung Calciumcarbonat. Das *Monobaryumsalz* $(C_6H_3Cl . OH . SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, vermittelst Baryumcarbonats dargestellt, bildet kleine weifse, zu körnigen Aggregaten vereinigte Krystalle, die sich in Alkohol lösen. Das *Monobleisalz* $(C_6H_3 . Cl . OH . SO_3)_2Pb + 4 H_2O$, durch Bleicarbonat erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen harten rhombischen Krystallen, die sich in Wasser sowie in Alkohol gut lösen. Das *Dibleisalz* $C_6H_3Cl . {}^{O}_{SO_3}Pb + H_2O$ wird durch Zusatz von Bleiessig zur Lösung des vorigen und Concentriren als weifses Pulver erhalten, das sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter, in Alkohol nicht löst. Aufserdem existiren noch basischere Salze. *Monokupfersalz* $(C_6H_3Cl . OH . SO_3)_2Cu + 4 H_2O$. Blaugrüne rhombische Prismen, an der Luft verwitternd, über 120° sich zersetzend. Die Lösung wird durch Natronlauge auch beim Kochen nicht gefällt; auf Zusatz von Zuckerlösung scheidet sich Kupferoxydul aus. — Die *δ-Chlorphenolsulfosäure* wurde nicht in freiem Zustande dargestellt. Das *Monokaliumsalz* $C_6H_3Cl . OH . SO_3K$, aus dem Dicalciumsalz erhalten, bildet kleine Blättchen. Das *Dicalciumsalz* $C_6H_3Cl{}^{O}_{SO_3}Ca + 2 H_2O$ krystallisirt in gelblichen spitzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern und auch bei 250° noch nicht zersetzen. 1 Th. wasserfreies Salz bedarf zur Lösung 44·58 Th. Wasser von 11°. In Alkohol ist es unlöslich.

Petersen und Baehr-Predari (1) hatten die Monosulfosäuren des festen Chlorphenols durch Behandlung mit Salpetersäure in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt, ohne jedoch die Bildung einer intermediären *Nitrochlorphenolsulfosäure* constatiren zu können. Diefs ist nun H. E. Armstrong und Prevost (2) für die beiden Sulfosäuren aus festem und flüssigem Chlorphenol gelungen (3). Das aus dem von

(1) Jahresber. f. 1870, 785. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 404. — (3) Die Darstellung der Sulfosäuren geschah durch Behandeln von rohem

Petersen zuerst dargestellten chlorphenolsulfos. Kali (welchem von beiden?) entstehende *chlornitrophenolsulfos. Kali* $C_6H_2 . Cl . NO_2 . OH . SO_3K$ bildet gelbe schwer lösliche Nadeln, das *Dikaliumsalz* $C_6H_2 . Cl . NO_2 . OK . SO_3K$ leicht lösliche lange, prachtvoll rothe Nadeln. Durch Salpetersäure wird es in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt. Das aus dem *flüssigen* Chlorphenol entstehende *chlornitrophenolsulfos. Kali* bildet ebenfalls schwerlösliche gelbe Nadeln, das *Dikaliumsalz* kleine orangerothe vierseitige Krystalle. Von Salpetersäure wird es in das bei 111° schmelzende Dinitrochlorphenol, durch Chlor in das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol verwandelt. — Auch aus rohem Bromphenol wurden zwei isomere Bromnitrophenolsulfosäuren gewonnen.

J. Post und F. Brackebusch (1) haben Jod- und Bromderivate der Nitrophenolsulfosäure aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol dargestellt. 1. *Jodnitrosulfophenol* wurde durch successives Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Nitrosulfophenol bereitet. Als Nebenproduct entsteht dabei *Nitrodijodphenol* (2), welches mit dem Quecksilberjodid eine Art von Verbinduug einzugehen scheint, die nur durch wiederholte Behandlung mit Alkalilauge getrennt werden kann. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Filtriren mit Wasser verdünnt, wodurch die erwähnte Verbindung des Nitrodijodphenols ausfällt, der Alkohol abdestillirt und Ammoniak hinzugefügt: das schwerlösliche *Ammoniumsalz* des Jodnitrosulfophenols scheidet sich dann sogleich in schönen gelben Nadeln aus. Aus demselben wurden durch Kochen mit den betreffenden Carbonaten dargestellt: das *Calciumsalz* $C_6H_2 . J . NO_2 . O . Ca . SO_3 + 3 H_2O$, derbe gelbe Nadeln, und das *Baryumsalz*, beide von mittlerer Löslichkeit in Wasser. Das *Bleisalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. 2. *Brom-*

Chlorphenol mit unzureichenden Mengen Schwefelsäure, wobei zuerst das flüssige Chlorphenol angegriffen wurde, die vollständige Trennung durch fractionirte Krystallisation der Kalisalze. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 167. — (2) Dieser Bericht S. 468.

nitrosulfophenol wurde ebenso, jedoch ohne Quecksilberoxyd dargestellt. Auch hier bildet sich ein *Dibromnitrophenol* (1), welches sich durch Wasser nicht gleich abscheiden läfst. Das aus dem sehr schwer löslichen *Ammoniumsalz* dargestellte *Calciumsalz* $C_6H_2 . Br . NO_2 . O . Ca . SO_3 + 3 H_2O$ bildet derbe prismenartige citrongelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit.

J. Annaheim (2) hat Seine (3) Untersuchung über das *Oxysulfobenzid* ausführlich mitgetheilt. Bezüglich der Details der Darstellung und Eigenschaften (4) der zahlreichen Derivate auf die Abhandlung verweisend, entnehmen Wir derselben zur Ergänzung des früher Berichteten nur das Nachstehende. Während beim Erhitzen von Oxysulfobenzid mit *rauchender* Schwefelsäure auf 180 bis 190° Phenoltrisulfosäure (5) und Phenoldisulfosäure entsteht, erhält man mittelst *englischer* Schwefelsäure Phenoldi- und monosulfosäure, und zwar *Paraphenolsulfosäure* $[(C_6H_4 . OH)SO_2 + H_2SO_4 = 2 C_6H_4(OH)SO_3H]$; die OH-Gruppen befinden sich daher wahrscheinlich in Parastellung gegen die verbindende SO_2-Gruppe. Ebenso liefert das *Methyloxysulfobenzid* [Sulfanisolid (6)] beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure aut 160 bis 180° *Anisolmono-* und *disulfosäure.* Das (noch nicht beschriebene) *anisolsulfos. Calcium* $(C_6H_4 . OCH_3 . SO_3)_2Ca + 4 H_2O$ bildet lange weifse glänzende Krystallnadeln, die ihr Wasser schon weit unter 100° verlieren und im Vacuum über

(1) Dieser Bericht S. 463. — (2) Ann. Chem. Pharm. 172, 28. — (3) Jahresber. f. 1873, 671. — (4) Von denselben mögen hier die Schmelzpunkte Platz finden :
Tetrachloroxysulfobenzid 288 bis 289°; Methyloxysulfobenzid 130°;
Tetrabromoxysulfobenzid 278 bis 279°; Aethyloxysulfobenzid 159°;
Tetrajodoxysulfobenzid 260 bis 270°; Amyloxysulfobenzid 98°;
Dibrommethyloxysulfobenzid 166°; Dinitromethyloxysulfobenzid 214 bis 215°;
Dibromäthyloxysulfobenzid 188°; Dinitroäthyloxysulfobenzid 192°;
Dibromamyloxysulfobenzid 100°; Dinitroamyloxysulfobenzid 150 bis 151°.
Die Amidoderivate wurden nicht im freien Zustande untersucht. — (5) Eine *Phenoltetrasulfosäure* scheint sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure (4 Th.) auf Phenol (1 Th.) bei 190 bis 200° zu bilden. — (6) Nach dem Verfahren von Cahours (Jahresber. f. 1849, 208) konnte Annaheim kein Oxysulfoanisolid erhalten.

Schwefelsäure in ein weifses Pulver zerfallen. Das *anisoldisulfos. Baryum* $C_6H_3 . OCH_3(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ wurde in farblosen durchsichtigen klinorhombischen Krystallen erhalten. *Dinitroamyloxysulfobenzid* wird von Jodphosphor und Wasser merkwürdiger Weise nicht reducirt und eben so wenig von Zinn und Salzsäure (1). Annaheim bezweifelt die Richtigkeit der von Glutz für das jodwasserstoffs. Amidooxysulfobenzid aufgestellten Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_3 . NH_2 . H \\ C_6H_3 . NH_2 . OH \end{matrix}\right\} SO_2$, 2 HJ.

C. Böttinger (2) hat die schon von Roeters van Lennep (3) erhaltene *Sulfometabrombenzoësäure* einigen Reactionen unterworfen. Sie entsteht beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in mit etwas rauchender Schwefelsäure befeuchtete Brombenzoësäure und mehrtägigem Erhitzen des verflüssigten Productes auf ca. 180°, jedoch immer nur zu einem gewissen Theil. Durch Behandeln der Säure mit Natriumamalgam entsteht eine *Sulfobenzoësäure* (4), durch Schmelzen mit Kalihydrat eine *Dioxybenzoësäure*, durch Schmelzen mit ameisens. Natron sehr geringe Mengen von *Trimesinsäure*. — Parabrombenzoësäure geht schon bei eintägigem Erwärmen der durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid erhaltenen Flüssigkeit auf 160° vollständig in *Sulfoparabrombenzoësäure* über. Das aus letzterer dargestellte *Baryumsalz* erwies sich als ein Gemenge eines in Wasser ungemein leicht und eines darin sehr schwer löslichen Salzes. Das erstere ist identisch mit dem von Weifs (5) erhaltenen, das letztere (6), an Menge überwiegend, liefert eine noch unbekannte Säure (7). Es bildet durchsichtige grofse harte

(1) Die Angabe in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1309 u. 1810 ist danach zu berichtigen. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1778. — (3) Jahresber. f. 1871, 687. — (4) Um dieselbe mit Parasulfobenzoësäure zu vergleichen, behandelte Böttinger Paratoluolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure, erhielt aber hierbei nur Nitrokörper. — (5) Jahresber. f. 1878, 658 (β-Parabromsulfibenzoësäure). — (6) Dieses ist offenbar gemeint, nicht, wie im Original steht, das „lösliche". — (7) Theoretisch müfste dieselbe mit der α-Parabromsulfibenzoësäure von Hässelbarth (Jahresber. f. 1873, 656) identisch sein; der Wassergehalt der Baryumsalze stimmt jedoch nicht überein. S.

Aggregate und enthält 3 Mol. Wasser, deren letzter Antheil erst bei 220⁰ entweicht. Das *saure Baryumsalz* ist ebenfalls schwer löslich; es bildet Nadeln und enthält 2 Mol. Wasser. Das *Kupfersalz* krystallisirt in breiten blauen, ungemein leicht löslichen Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Die freie Säure wird nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zur geeigneten Concentration in langen dicken durchsichtigen Prismen erhalten.

W. Rudnew (1) hat Seine Untersuchung über *isomere Sulfozimmtsäuren* (2) ausführlicher mitgetheilt. Die zur Darstellung derselben verwendete Zimmtsäure war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther (Siedepunkt 105 bis 130⁰) gereinigt. Auf 1 Th. Zimmtsäure genügen 3·5 Th. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Gehalt an Anhydrid oder 5 bis 6 Th. von 10 Proc. Die Zimmtsäure trägt man in kleinen Portionen, jedesmal die völlige Lösung abwartend, in die Schwefelsäure ein, welche sich dabei auf 30 bis 40⁰ erwärmt. Nach dem Verdünnen setzt man so lange kohlens. Baryt hinzu, bis alle freie Schwefelsäure entfernt ist (3), theilt das Filtrat in zwei Hälften, neutralisirt die eine mit Aetzbaryt und fügt die andere hinzu. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt das saure Barytsalz der Parasäure fast vollständig aus und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten. Aus der Mutterlauge krystallisirt das Salz der Metasäure in Warzen; dasselbe wird durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser von anhängendem Parasalz gereinigt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Aus den Barytsalzen erhält man die Säuren, indem man ihre Lösung mit Schwefelsäure nahezu ausfällt, das Filtrat eindampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, welcher das noch vorhandene Barytsalz ungelöst läfst. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser vermischt (zur Vermeidung der Aetherificirung), auf dem

(1) Ann. Chem. 178, 8 — (2) Jahresber. f. 1872, 609. — (3) Nicht mehr, weil die Barytsalze der Parasulfozimmtsäure sehr schwer löslich sind.

Wasserbade concentrirt und über Schwefelsäure gestellt. — *Parasulfozimmtsäure* $C_6H_4(SO_3H)CH{=}CH.COOH + 5H_2O$. Große durchsichtige farblose monokline Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern, über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser, das letzte erst über 100° verlieren. Die entwässerte Säure ist sehr hygroskopisch. Die krystallisirte schmilzt bei 100° in ihrem Krystallwasser. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht vollkommen (? *S.*) in Aether. Die concentrirte wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag des sauren Barytsalzes. Leitet man in die kalte alkoholische Lösung Salzsäuregas, so entsteht der *saure Aether*, welcher in farblosen Nadeln krystallisirt; beim Erhitzen der mit HCl gesättigten Lösung entsteht der in Wasser lösliche *neutrale Aether*. *Neutrales Barytsalz* $C_9H_6BaSO_5 + H_2O$; scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in krystallinischen Rinden aus. Luftbeständig, selbst in kochendem Wasser wenig löslich (1000 Th. lösen bei 18° 3·95 Th. wasserfreies Salz). Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. *Saures Barytsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 3H_2O$; lange farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (1000 Th. lösen bei 20° 1·2 Th. wasserfreies Salz), leichter in heifsem, fast unlöslich in Alkohol. Luftbeständig, verliert über Schwefelsäure kein Wasser. *Neutrales Kalksalz* $C_9H_6SO_5Ca + {}^1/_4 H_2O$; in kaltem und kochendem Wasser sehr wenig löslich und daher erst beim Abdampfen der Lösung krystallisirend. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Alkohol zur wässerigen Lösung scheidet sich das *saure Kalksalz* in Nadeln aus. *Neutrales Kalisalz* $C_9H_6SO_5K_2 + {}^1/_2 H_2O$; farblose luftbeständige Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung scheidet Salzsäure das *saure Kalisalz* in Nadeln ab. *Saures Kupfersalz* $(C_9H_7SO_5)_2Cu + 6H_2O$; krystallisirt aus der mit Kupferoxyd gesättigten Lösung der Säure in langen, schwach grün gefärbten Prismen, die sich in heifsem Wasser leicht lösen. *Neutrales Silbersalz* wird durch Sättigen der heifsen wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat in schönen grofsen Prismen erhalten. Das *Bleisalz* ist in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln

mit Krystallwasser. Durch Schmelzen der Parasulfozimmtsäure mit Kalihydrat wurde *Paraoxybenzoësäure*, durch Oxydation mit Chromsäure *Parasulfobenzoësäure* (1) erhalten; neu beschrieben ist das *neutrale parasulfobenzoës. Baryum* $C_7H_4SO_5Ba + 2H_2O$ als kleine, in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Prismen. — Die *Metasulfozimmtsäure* $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$ bildet kleine prismatische, warzenförmig vereinigte Krystalle, die im Exsiccator sehr leicht verwittern. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beginnt schon bei 80° sich unter Schwärzung zu zersetzen. *Neutrales Barytsalz* $C_9H_6SO_5Ba + 1^1/_2 H_2O$ verliert selbst bei 180° nur 1 Mol. Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das *saure Barytsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in Warzen. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (1000 Th. lösen bei 20° 4·54 Th. trockenes Salz), in kochendem ziemlich leicht. Das *neutrale Kalksalz* $C_9H_6SO_5Ca + 1^1/_2 H_2O$ ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem noch leichter löslich und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen Krystallen aus. Bei 180° entweicht nur $^1/_3$ des Krystallwassers. Das *Silbersalz* $C_9H_6SO_5Ag_2$ ist schwer löslich, obwohl weit löslicher als das Parasalz. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich stets amorph ab. Beim Erhitzen sowie am Lichte zersetzt es sich. Das *Kalisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Metasulfozimmtsäure liefert beim Schmelzen mit Kali *Oxybenzoësäure*. Die Oxydation mit Chromsäure führte zu keinem befriedigenden Resultat.

S. Lupton (2) beschrieb eine eigenthümliche Veränderung einer mehrere Jahre aufbewahrten Lösung von käuflicher *Indigoschwefelsäure*. Dieselbe war chromgrün geworden und hatte einen purpurfarbenen Niederschlag abgesetzt. Letzterer löste sich in Wasser mit blauer Farbe und wurde durch schweflige Säure nicht verändert. Die chromgrüne Lösung, welche den

(1) Vgl. Remsen, Jahresber. f. 1871, 686. — (2) Chem. News **30**, 215.

violetten Theil des Spectrums stark verkürzte, gab mit Chlorbaryum einen schmutzigweifsen Niederschlag und wurde durch Bromwasser und Kaliumdichromat sofort, durch verdünnte Salpetersäure nur beim Kochen entfärbt. Schweflige Säure verwandelte die Farbe der Lösung augenblicklich in indigoblau. Beim Verdampfen hinterliefs die grüne Flüssigkeit einen grünen amorphen, in Wasser sowie in Alkohol leicht löslichen Rückstand (Berzelius' Viridinschwefelsäure?). Lupton beobachtete eine ähnliche Grünfärbung unter Abscheidung eines purpurnen Niederschlages, als Er zu einer mit Wasserstoffsuperoxyd vermischten verdünnten Lösung von Indigoschwefelsäure einige Tropfen einer verdünnten Kaliumdichromatlösung hinzusetzte.

E. Schmidt und B. Schaal (1) theilten die ersten Resultate einer begonnenen Untersuchung über die *Sulfosäuren des Naphtylamins* mit. Läfst man auf Naphtylamin unter vorsichtigem Erwärmen rauchende Schwefelsäure einwirken, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser einen in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H + \frac{1}{2} H_2O$. In kaltem Wasser ist die Säure nur schwer löslich, etwas leichter in heifsem. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern verkohlt erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure. Kalihydrat, selbst kochendes, läfst sie unverändert, oxydirende Agentien zerstören sie mit Leichtigkeit, ohne jedoch eine chinonartige Verbindung zu erzeugen (2). Sie selbst sowie ihre Salze zeigen selbst in den verdünntesten Lösungen eine lebhafte Fluorescenz. Die Salze krystallisiren gut. Das dem klinorhombischen System angehörende *Barytsalz* und *Kalksalz*, sowie das in Nadeln oder Blättern krystallisirende *Bleisalz* entsprechen der Formel $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3H]_2\overset{''}{M}e + 8 H_2O$, während das *Kalisalz* und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1367. — (2) Sie unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der analogen Sulfanilsäure.

Silbersalz ein Mol. Krystallwasser enthalten. Nach allen diesen Eigenschaften ist die beschriebene Naphtylaminsulfosäure identisch mit Piria's *Naphtionsäure* (1). In ihren Mutterlaugen findet sich eine isomere, durch gröfsere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit der Salze charakterisirte Säure. Eine dritte isomere Säure wird durch Reduction der *Nitronaphtalinschwefelsäure* (2) von Laurent erhalten; sie bildet feine Nadeln von der Formel $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$. Auch ihre Salze haben einen andern Wassergehalt, als die obigen.

Mit Bezugnahme auf die von Behr und van Dorp (3) mitgetheilte Synthese von *Anthrachinon* aus *β*-Benzoylbenzoësäure machte C. Liebermann (4) auf eine von Ihm aufgefundene noch einfachere Modification dieser Synthese aufmerksam. Erhitzt man *β*-Benzoylbenzoësäure einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure, bis Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist sie in *Anthrachinonsulfosäure* verwandelt. Die Reaction verläuft nach den Gleichungen :

$$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2 \text{ und } C_{14}H_8O_2 + 2\,H_2SO_4 = C_{14}H_6(SO_3H_2)O_2 + 2\,H_2O.$$

Das aus dieser Säure dargestellte Alizarin zeigte die bekannten Eigenschaften.

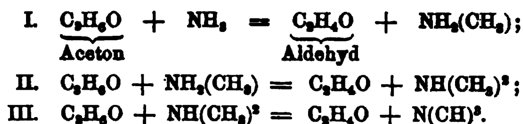


Amine der Fettreihe.

Von C. Vincent (5) liegt eine ausführlichere Untersuchung über das Vorkommen von *Mono-, Di- und Trimethylamin im rohen Holzgeist* vor (6). Im Anschlufs daran werden erprobte Methoden zur zweckmäfsigen Gewinnung dieser

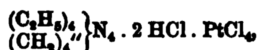
(1) Jahresber. f. 1850, 500. — (2) Diese ist ein leicht löslicher, zu einer dichten Krystallmasse erstarrender Körper, dessen *Kalk-*, *Baryt-* und *Silbersalz* in Warzen mit 1 Mol. H_2O und dessen *Bleisalz* in Blättchen mit 2 H_2O krystallisirt. — (3) Dieser Bericht S. 541. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 805. — (5) Ann. chim. phys. [5] **1**, 444. — (6) Jahresber. f. 1878, 686.

Basen aus rohem Methylalkohol mitgetheilt; ihre Entstehung erklärt Vincent im Sinne der folgenden Gleichungen :



$$\text{I.}\quad \underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + NH_3 = \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + NH_2(CH_3);$$
$$\text{II.}\quad C_3H_6O + NH_2(CH_3) = C_2H_4O + NH(CH_3)^2;$$
$$\text{III.}\quad C_3H_6O + NH(CH_3)^2 = C_2H_4O + N(CH)^3.$$

Julie Lermontoff (1) hat das Verhalten des *Methylenjodids gegen Aethylamin* und *Triäthylamin* untersucht. Reines Aethylamin in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren auf 100^0 erhitzt liefert neben jodwasserstoffs. Aethylamin das Salz einer anderen schwer flüchtigen Base. Die freie Base stellt eine ölartige Substanz dar, die sich mit der gröfsten Leichtigkeit in allen Säuren löst, damit aber keine krystallisirbaren Salze liefert. Die Analyse des ebenfalls vollkommen amorphen, in Wasser schwer löslichen Platinsalzes führte zu der Formel :



$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4 \\ (CH_2)_4''\end{matrix}\right\}N_4 \,.\, 2\,HCl \,.\, PtCl_4,$$

nach welcher es zu dem von Butlerow entdeckten Hexamethylenamin (2) in sehr naher theoretischer Beziehung stehen würde. Die Eigenschaften der Lermontoff'schen Verbindung sind aber denen des Hexamethylenamins nicht ähnlich. Behandelt man Triäthylamin mit Jodmethylen auf gleiche Weise wie Aethylamin, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung reichlich Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in schönen farblosen, quadratischen Tafeln, mit allen Eigenschaften eines quartären Jodids begabt, erhalten werden. Zwei Jodbestimmungen zeigten, dafs diese Krystalle nichts anderes als eine Verbindung von 1 Mol. Methylenjodid mit 1 Mol. Triäthylamin sind :



$$(C_2H_5)_3N \,.\, CH_2J_2, \text{ oder } N(C_2H_5)_3(CH_2J)J$$

in der Auffassung eines Jodids einer jodhaltigen Base; einer Ansicht, die ihre Stütze darin findet, dafs die Verbindung, in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1252. — (2) Jahresber. f. 1860, 428.

wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt, nur ein Jodatom mit Chlor vertauscht. Diese chlorhaltige Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in prachtvollen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz. Eine jodfreie Base läfst sich daraus auch mit Silberoxyd nicht erhalten.

Eine von N. Sokoloff und P. Latschinoff (1) veröffentlichte Notiz über die Zersetzbarkeit des freien *Diacetonamins* brachte Entgegnungen auf die Ihnen von W. Heintz (2) bezüglich einer früheren Abhandlung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton (3) gemachten Einwände.

Aromatische Amine.

Von Watson Smith (4) liegt eine speciellere Untersuchung vor über die relativen Mengenverhältnisse, in denen Anilin und dessen Homologe in Steinkohlentheerölsorten verschiedenen Ursprungs vorkommen.

A. W. Hofmann (5) hat Seine Arbeiten über die *Synthese aromatischer Monamine* durch Atomwanderung im Molekül fortgesetzt (6) und in dieser Richtung zunächst das Verhalten der Aethyl- und der Amylgruppe beobachtet. Salzs. Aethylanilin (aus der Base mit trockenem Salzsäuregas als weifse Krystallmasse gewonnen) einer Temperatur von 300 bis 330° unterworfen, verwandelt sich zuerst in einen braunen Syrup, welcher, nachdem die Einwirkung 12 bis 18 Stunden angedauert hat, wieder in Krystalle, eingebettet in einem braunen Harz, übergeht. Durch Behandlung mit Wasser scheidet man letzteres ab und fällt aus dem Filtrat die Base mit Alkali. Der entstandene flüssige Körper erwies sich durch die Analyse so wie

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1776. — (2) Daselbst 1874, 1518. — (3) Daselbst 1874, 1384. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 853. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 526; Berl. Acad. Ber. 1874, 328; Monit. scientif. [3] 4, 575. — (6) Jahresber. f. 1872, 628.

in allen seinen Eigenschaften als *Phenäthylamin* (1); die secundäre Base Aethylanilin war zu einer primären geworden nach der Gleichung :



$$C_6H_5 . NH . C_2H_5 . HCl = (C_6H_4 . C_2H_5)HHN . HCl.$$

Als Nebenproduct bilden sich kleine Mengen einer Base mit zweifach-äthylirtem Phenylkern, welche dem Phenäthylamin beigemengt den Siedepunkt des letzteren beträchtlich erhöhen können. Das Phenäthylamin giebt mit Jodmethyl behandelt ein schön krystallisirendes quartäres Jodid :



$$(C_6H_4 . C_2H_5)(CH_3)_3NJ.$$

Amylanilin wurde ähnlich dem Aethylanilin aus Anilinchlorhydrat und Amylalkohol erhalten, und die mit trockener Salzsäure behandelte, bei 258^0 siedende Base auf 300 bis 340^0 während 12 Stunden erhitzt. Die darauf folgende Isolirung der freien Base geschah wie oben beim Phenäthylamin bereits angegeben. Das chemische Verhalten derselben, sowie die analytischen Resultate bewiesen die Entstehung der primären Base :



$$(C_6H_4 . C_5H_{11})HHN.$$

Phenamylamin ist eine Flüssigkeit, welche ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und Platinsalz giebt; das Sulfat ist krystallinisch und schwer löslich. Mit Jodmethyl erhält man ein leicht krystallisirendes quartäres Jodid. — Eine zweite Phenylgruppe wird unter den bei dieser Untersuchung in Frage kommenden Bedingungen von der Phenylgruppe nicht mehr aufgenommen; salzs. Diphenylamin auf 360^0 erhitzt bleibt hierbei unverändert und liefert kein Xenylamin. Nicht minder erfolglos waren Versuche, Methylverschiebungen in nicht aromatischen Ammoniumsalzen zu bewerkstelligen. Tetramethylammoniumjodid zeigt sich hohen Temperaturen gegenüber völlig stabil.

(1) Jahresber. f. 1869, 414 u. 688.

H. Salkowski (1) hat seine Untersuchungen über die NH_3-Derivate des Benzols (Dinitrosalicylsäure, Anthranilsäure, die Dinitrosalicylsäure-Methyl- und -Aethyläther, ferner über die Nitroanissäure und Nitroparamidobenzoësäure, Pikrinsäureäther, Trinitroanilin u. s. w.) ausführlicher mitgetheilt. Auf die Details dieser Untersuchungen, deren wesentlichste Resultate Salkowski schon früher in einer Reihe von Mittheilungen (2) zur Kenntnifs brachte, sei hier verwiesen, sowie auf einige sich daran anschliefsende, sehr ausführlich beschriebene und erörterte Versuche, nebst einer Zusammenstellung der theoretischen Schlufsfolgerungen.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) berichteten, dafs das *Metachloranilin* aus dem Dinitrobenzol flüssig ist und bei 230° (corr.) siedet. Spec. Gew. bei 0° = 1·2432. Das salzs. Salz krystallisirt in Blättchen, das salpeters. in kurzen dicken Nadeln. Metachloranilin giebt mit Salpetersäure Metachlorphenol als bei 214° siedende Flüssigkeit.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben festes Parachloranilin mittelst Acetylchlorid in das aus Essigsäure in langen dicken, bei 172·5° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Parachloracetanilid* übergeführt und durch Kochen des daraus mit Salpeterschwefelsäure dargestellten Nitroderivats mit Soda *Chlornitroanilin* $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$ erhalten. Letzteres krystallisirt am schönsten aus Ligroïn, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, in orangegelben flachen Nadeln, die bei 115° schmelzen. In Alkohol, Aether und Essigsäure löst es sich leicht, in Schwefelkohlenstoff wenig in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser gefällt. Dasselbe Chlornitroanilin entsteht in glatt verlaufender Reaction beim Erhitzen von Dichlornitrobenzol vom Schmelzp. 54·5° (aus festem Dichlorbenzol) mit alkoho-

(1) Ann. Chem. **173**, 39 u. **174**, 257. — (2) Jahresber. f. 1871, 747; f. 1872, 687, 644 u. 713; f. 1873, 415 u. 697; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 609. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1456 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1760.

lischem Ammoniak auf 210 bis 220° (1). Durch Behandlung dieses Chlornitroanilins mit salpetriger Säure und Alkohol erhält man das *Metachlornitrobenzol*, welches bei 46° schmilzt und unzersetzt bei 233° siedet (Thermometer im Dampf) (2).

O. N. Witt (3) sowie F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben *Dichloranilin* (5) aus Acetanilid dargestellt. Witt erhielt es durch Einleiten von Chlor in unter Wasser suspendirtes Acetanilid, Waschen des gelben schmierigen Productes mit eiskaltem Alkohol, Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, Zersetzen des so gereinigten *Dichloracetanilids* (Schmelzp. 140°) durch Kochen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Leichter erhält man das Dichloranilin nach der von Beilstein und Kurbatow angewandten Methode. Man löst 100 g Acetanilid in einem Gemisch von 525 cbcm Eisessig und 350 g Wasser unter Erwärmen und leitet die theoretische Menge Chlor ein. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und scheidet Dichloracetanilid aus, dem etwas Monochloracetanilid beigemengt ist. Man filtrirt den Niederschlag ab, zerlegt ihn durch Kochen mit Alkali und befreit das Dichloranilin nach der von Grieſs (6) angegebenen Methode vom Monochloranilin. Nach Witt löst sich das Dichloranilin (1, 2, 4) leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln. Aus Wasser, in dem es wenig löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, flachen, sehr biegsamen Nadeln aus. Es schmilzt bei 62·5° und siedet unzersetzt bei 239°. Nach Beilstein und Kurbatow krystallisirt es aus schwachem Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 63° und siedet bei 245° (Thermometer im Dampf). Das *salzs. Dichloranilin* krystallisirt nach Witt aus der Lösung in Salzsäure in sternförmig vereinigten, sehr glänzenden Nadeln. Durch Wasser wird es in Salzsäure und die freie Base zersetzt. Witt hat ferner *Dichlornitracetanilid* $C_6H_2Cl_2(NO_2)NH(C_2H_3O)$ dargestellt durch Eintragen von Dichloracetanilid in eiskalte Salpetersäure

(1) Dieser Bericht S. 374. — (2) Dieser Bericht S. 367. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1601. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1761. — (5) Jahresber. f. 1862, 337. — (6) Jahresber. f. 1862, 337.

von 1·510 spec. Gew., sofortiges Eingiefsen des Gemisches in Eiswasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet kleine Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 188°. Beim Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit Alkalien oder Ammoniak wird es nur schwierig zersetzt. Dagegen wird es rasch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 180° verseift. Höheres Erhitzen oder mehr als zweistündige Einwirkung veranlafst die Bildung schmieriger Substanzen. Das entstehende *Dichlornitranilin* $C_6H_2Cl_2(NO_2)NH_2$ krystallisirt aus Alkohol in büscheligen orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Bei Behandlung mit Salpetrigsäureäther liefert es das Dichlornitrobenzol vom Schmelzp. 47·5° (1).

Ludwig Remmers (2) hat einige neue Derivate bromirter Aniline dargestellt. Die Darstellung von *Monobromacetanilid* gelingt am besten beim langsamen Eintragen der theoretisch berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig. *Dibromacetanilid* gewinnt man zweckmäfsiger durch Acetylirung von Dibromanilin; *Tribromacetanilid* kann überhaupt nur vom Tribromanilin aus erhalten werden. Nitrobromacetanilid und Nitrobromanilin, die Remmers ebenfalls untersuchte, waren bereits etwas früher von Hübner und Retschy erhalten worden (3). Letztere Verbindung reducirte Remmers noch zu *Bromphenylendiamin*, welches in kleinen bei 63° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich ist. Aus Nitrobromacetanilid erhielt Er mit Sn und HCl die sauerstofffreie Base :



$$\left.\begin{array}{l} C_6H_3Br'' \\ C_2H_3''' \\ H' \end{array}\right\} N_2.$$

Dieses *Aethenylbromphenylendiamin* bildet kleine, undeutliche Nadeln, aus heifsem Wasser Blättchen. Schmelzp. 206°. Dibromacetanilid wurde erhalten durch Acetylirung von Dibrom-

(1) Dieser Bericht S. 372. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 346. — (3) H. Hübner und H. Retschy, Jahresber. f. 1873, 707.

anilin (79·5⁰), wozu mehrtägiges Kochen mit Eisessig erforderlich ist, in langen weiſsen Nadeln, oder in kleinen, farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 146⁰. *Mononitrodibromacetanilid* bildet feine gelb gefärbte Nadeln (Schmelzp. 209). Bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali entsteht Mononitrodibromphenol, dessen Constitution noch festzustellen ist. *Nitrodibromanilin,* beim Erhitzen der Acetverbindung mit Ammonflüssigkeit im geschlossenen Rohr auf ca. 150⁰ erhalten, bildet goldgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 123⁰. Tribromanilin kann direct nur mit Acetylchlorid monoacetylirt werden. Tribromacetanilid, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet ganz so, wie die beiden niedriger bromirten Acetderivate, entweder lange weiſse Nadeln, oder farblose Rhomboëder (Schmelzp. 232⁰). Mit Essigsäureanhydrid giebt Tribromanilin : *Tribromdiacetanilid,* in Alkohol und Aether leicht löslich; lange feine weiſse Nadeln, oder klare Rhomboëder; Schmelzpunkt 123⁰. Mit Natronlauge gekocht büſst die Verbindung eine Acetylgruppe ein, unter Zurücklassung von Tribromacetanilid, welches gegen fixe Alkalien völlig widerstandsfähig ist. *Nitrotribrommonoacetanilid* bildet gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkohol. *Nitrotribromdiacetanilid,* der vorigen Verbindung sehr ähnlich, geht durch lang anhaltendes Kochen mit Alkalien schlieſslich in Nitrotribromacetanilid über. Beide Nitrotribromacetderivate geben, mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in verschlossenen Röhren mehrere Tage einer Temperatur von 180 bis 220⁰ ausgesetzt, *Nitrotribromanilin* : glänzende breite gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol; Schmelzp. 214 bis 215⁰. Sie sind mit dem von Grieſs entdeckten Nitrotribromanilin isomer (1).

R. Fittig und E. Mager (2) haben *Parabromanilin* (3) dargestellt durch Reduction von Parabromnitrobenzol (4) mit Zinn und Salzsäure, Destillation der mit Natronlauge versetzten Lösung und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol. Es bildet

(1) Ann. Chem. Pharm **137**, 60; Jahresber. f. 1866, 456. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1175. — (3) Jahresber. f. 1870, 517. — (4) Dieser Bericht S. 374.

grofse farblose reguläre Octaëder, schmilzt bei 63° und ist nicht unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen färbt sich die anfangs zu einer ganz wasserhellen Flüssigkeit schmelzende Verbindung plötzlich violettblau, dann destillirt eine farblose Flüssigkeit über, später setzen sich im Hals des Destillationsgefäfses Krystalle an und es bleibt eine dunkle Masse zurück, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst. Das flüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen nicht und giebt bei abermaliger Destillation anfangs eine ziemliche Menge einer zwischen 180 und 190° siedenden flüssigen Base, die wahrscheinlich Anilin ist, dann wiederholen sich die oben beschriebenen Erscheinungen. In den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Parabromanilins ist in kleiner Menge noch eine in langen Nadeln krystallisirende Base enthalten. — Das aus Orthobromnitrobenzol (1) dargestellte *Orthobromanilin* (2) ist eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 31 bis 31·5° und siedet unzersetzt bei 229° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Bei der Darstellung des Orthobromanilins entsteht noch eine andere flüssige Base in kleiner Menge, welche verhindert, dafs das Orthobromanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Beide Basen lassen sich durch ihr salzs. Salz trennen.

C. Wurster und U. Grubenmann (3) haben durch Reduction von Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° (4) *Bromanilin* dargestellt. Es siedet bei 241·5°, erstarrt in einer Kältemischung beim Reiben des Gefäfses mit einem Glasstabe und schmilzt bei 16°. Das nicht ganz reine Bromanilin erstarrt auch bei — 27° nicht. Das *salzs. Salz* $C_6H_4Br(NH_2), HCl$ ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Platindoppelsalz* $[C_6H_4Br(NH_2), HCl]_2, PtCl_4$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Uebergiefst man Bromanilin mit Salpetersäure, leitet salpetrige Säure bis zur Lösung ein, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Bromwasser, so fällt *Diazobrom-*

(1) Dieser Bericht S. 374. — (2) Jahresber. f. 1870, 517. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 418. — (4) Dieser Bericht S. 375.

benzolperbromid als Oel aus, das beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk krystallinisch erstarrt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol liefert es *Dibrombenzol* vom Siedepunkt 214 bis 220° (1).

V. Meyer und C. Wurster (2) haben Ihre (3) Untersuchung über *Bromnitroanilin* vom Schmelzp. 104·5 und Ueberführung desselben in *Phenylendiamin* vom Schmelzp. 99° ausführlicher mitgetheilt.

Nach C. Wurster und E. Nölting (4) sind die von Meyer und Wurster (5), von Hübner und Retschy (6) und von Remmers (7) dargestellten *Bromnitroamidobenzole* identisch. Das nach Hübner und Retschy dargestellte Bromnitroamidobenzol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure und einmaligem Sublimiren, wie das von Remmers, bei 112°. Das nach Meyer und Wurster dargestellte schmolz, eben so oft umkrystallisirt, bei 105° und erst nach mehrmaligem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt auf 110 bis 111°.

C. Wurster und E. Nölting (8) erhielten durch Einwirkung von Bromwasser auf Nitranilin aus Acetanilid ein *Dibromnitranilin* $C_6H_2Br_2(NO_2)(NH_2)$ vom Schmelzp. 204°, das alle Eigenschaften des von Körner (9) beschriebenen besafs. Wurster und Nölting haben ferner durch Behandlung des dem Dinitrobenzol entsprechenden Bromanilins mit Bromwasser das *Tetrabromanilin* vom Schmelzp. 116 bis 117° dargestellt und dasselbe mit Salpetrigäther in das bei 98° schmelzende *Tetrabrombenzol* (10) übergeführt.

Nach A. Rinne und Th. Zincke (11) schmilzt das aus Orthobromnitrobenzol dargestellte *Nitroanilin* (12) nicht wie früher angegeben wurde bei 66°, sondern bei 71°.

(1) Dieser Bericht S. 375. — (2) Ann. Chem. Pharm. **171**, 57. — (3) Jahresber. f. 1872, 634. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 906. — (5) Jahresber. f. 1872, 635. — (6) Jahresber. f. 1873, 707. — (7) Dieser Bericht S. 725. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1564. — (9) Gazz. chim. ital. 1874, 347. — (10) Dieser Bericht S. 377. — (11) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1374. — (12) Jahresber. f. 1872, 637.

H. Salkowski und G. Rehs (1) haben durch mehrstündiges Erhitzen von β-Dinitroanisol oder β Dinitrophenetol mit wässerigem Ammoniak auf 130° *β-Dinitroanilin* $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 138° und löst sich bei 21° in 192 Thl. Alkohol. Auch in heifsem Alkohol ist es schwer löslich. — Das *α-Dinitroanilin* vom Schmelzp. 175° (2) löst sich unter gleichen Bedingungen in 132 Thl. Alkohol. — Wird β-Dinitroanilin mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure fast gesättigt ist, einige Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht neben einem öligen Körper *Dinitrobenzol* vom Schmelzp. 87·5° (3) und eine bei 119° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich *Trinitrobenzol.*

A. W. Hofmann (4) veröffentlichte Untersuchungen über *Methylanilin.* Das Methylanilin des Handels enthält fast immer reichliche Beimischungen von Anilin und Dimethylanilin. Zu seiner Reindarstellung versetzt man das käufliche Product mit verdünnter Schwefelsäure. Die sich ausscheidenden Krystalle werden von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Flüssigkeit (ungelöste Base und Sulfatlösung) durch Leinwand abprefst, und der Zusatz von Schwefelsäure eingestellt, sobald das Filtrat mit Schwefelsäure zur Bildung von Krystallen nicht länger Veranlassung giebt. Die weitere Trennung der erst mit Alkali behandelten Basen (höchstens noch Spuren von Anilin enthaltend) läfst sich nun leicht durch Acetylirung bewerkstelligen, da nur noch das Monomethylanilin eine Acetverbindung erzeugt. Das hierzu zu verwendende Acetylchlorid läfst man, der grofsen Heftigkeit wegen, womit es einwirkt, am besten durch einen Tropftrichter in den mit Rückflufskühler versehenen Ballon eintreten und schüttet hernach das Product der Einwirkung (5) in

(1) In der S. 378 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1872, 687. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 378. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 523; Berl. Acad. Ber. 1874, 324; Monit. scientif. [3] 4, 578. — (5) Der Reaction wurde folgende Gleichung zu Grunde gelegt :

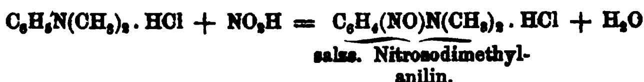


$$C_7H_9N + C_8H_{11}N + C_2H_3OCl = C_7H_8 . C_2H_3O . N + C_8H_{11}N . HCl.$$

Wäre nur Monomethylanilin vorhanden, so würde die Hälfte in salzs. Salz

heifses Wasser, woraus sich das *Methylacetanilid* in prachtvollen langen Nadeln ausscheidet, die durch Umkrystallisiren leicht vollkommen zu reinigen sind. Methylacetanilid schmilzt bei 104° und destillirt zwischen 240 und 250° unverändert über. Die Abscheidung des reinen Methylanilins aus der Acetverbindung geht am besten unter dem Einflusse siedender Salzsäure von statten. Vol.-Gew. des reinen Methylanilins bei 15° = 0·976; Siedep. 190 bis 191° (reines Dimethylanilin 191 bis 192°). Reines Methylanilin liefert ein schönes Platinsalz und giebt keine Reaction mehr mit Chlorkalklösung; auch wird aus dem oxals. Salze beim Erhitzen kein Anilin zurückgebildet (1).

Adolf Baeyer und H. Caro (2) haben die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *Dimethylanilin* und auf Phenol untersucht. Eine stark mit Eis gekühlte Mischung von 50 Theilen Dimethylanilin, 100 Thl. concentrirter Salzsäure und 750 Thl. Salzsäure-Alkohol (1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol) mit 100 Thl. salpetrigs. Amyl versetzt, erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von kleinen schwefelgelben, in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslichen Nadeln. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aether-Alkohol aus. Man erhält so ohne Weiteres reines *salzs. Nitrosodimethylanilin* (Schmelzp. 177°), woraus kohlens. Kali die freie Base in Form grüner Blättchen abscheidet. Sie krystallisirt aus Aether in grofsen, prachtvoll grün gefärbten, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen Blättern (Schmelzp. 92°). Der Vorgang bei der Reaction ist folgender :



$$C_6H_5N(CH_3)_2 . HCl + NO_2H = \underbrace{C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 . HCl}_{\text{salzs. Nitrosodimethylanilin.}} + H_2O$$

Die Gegenwart der Nitrosogruppe läfst sich darin leicht durch

verwandelt; Dimethylanilin gäbe in diesem Falle bei nachheriger Behandlung mit Wasser salzs. Dimethylanilin und freie Essigsäure. — (1) Ann. Chem. Pharm. 74, 150; Jahresber. f. 1849, 400. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 809 u. 963.

die Liebermann'sche Reaction (Erhitzen des salzs. Salzes mit Phenol) nachweisen. Mit Sn und HCl wird das Nitrosodimethylanilin reducirt unter Bildung einer vom Dimethylanilin verschiedenen Base. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der Alkalien auf den neuen Körper. Siedende verdünnte Natronlauge löst ihn auf, unter Entwicklung eines intensiven Geruches nach methylirtem Ammoniak (1). Kühlt man jetzt die Flüssigkeit stark ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterbleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung grofse flache, dem rhombischen System angehörende Blätter oder Prismen (2) von bräunlicher Farbe und starkem Glanz, welche die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ besitzen, mithin das so lange gesuchte *Nitrosophenol* sind :



$$C_6H_4[N(CH_3)_2](NO) + H_2O = C_6H_4(NO)OH + N(CH_3)_2H.$$

Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt. Beim Erwärmen mit Eisessig auf 100° erhält man den *Acetyläther des Nitrosophenols* (aus Benzol in grofsen, concentrisch vereinigten Nadeln anschiefsend). Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich; Alkali färbt diese Lösung rothgelb. In alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer dagegen unterliegt es einer Reihe interessanter Veränderungen und Umsetzungen. Mit wenig concentrirter Salpetersäure unter guter Abkühlung überschüttet geht das Nitrosophenol sehr rasch in Isonitrophenol über (Schmelzp. 114°). Dieselbe Reaction erfolgt bei seiner Oxydation in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium. Mit Sn und HCl wird das Nitrosophenol sehr leicht zu Isoamidophenol reducirt. Am auffallendsten ist wohl sein Verhalten gegen Phenol, und hieran knüpfen Baeyer und Caro einige Betrachtungen über die chemische Natur und

(1) Das als Nebenproduct sich bildende *Dimethylamin* wird zweckmäfsig in einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure aufgefangen. Man kann sich auf diese Weise leicht grofse Mengen von Dimethylamin in absoluter Reinheit verschaffen. — (2) Sie wurden von C. Hintze gemessen; man vergleiche die von Ihm angegebenen krystallographischen Verhältnisse in der citirten Abhandlung.

die muthmafsliche Entstehungsweise der aus Phenol durch Behandlung mit salpetriger Säure gebildeten Liebermann'schen Farbstoffe und damit verwandter Körper. — Die Darstellung des Nitrosophenols aus *Phenol* selbst gelingt leicht nach folgender Vorschrift. 5 Thl. Phenol und 20 Thl. salpetrigs. Kali werden in 1000 Thl. Wasser gelöst, mit Eis möglichst abgekühlt und mit 10 bis 12 Thl. mit dem 10-fachen Volum Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12 bis 16-stündigem Stehen wird filtrirt, mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht, das möglichst trockene Natronsalz in Wasser gelöst und das Nitrosophenol selbst daraus nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst nun beim Verdunsten reichliche Mengen von reinem Nitrosophenol. Die Entstehung von Nitrosophenol durch die Einwirkung salpetriger Säure auf Phenol erklärt jetzt auch vollständiger alle die Vorgänge, welche beim Nitriren des Phenols in der Kälte stattfinden. Reine salpetrigsäurefreie Salpetersäure wird wahrscheinlich nur das sogenannte flüchtige Nitrophenol (Schmelzp. 45°) geben, während das beim Nitriren von Phenol gleichzeitig mit auftretende Isonitrophenol (jetzt Para-, Schmelzp. 114°) seine Entstehung im Wesentlichen der weiteren oxydirenden Wirkung der Salpetersäure auf schon vorgebildetes Nitrosophenol verdanken dürfte. Die dunkelbraunen, harzartigen, vermuthlich mit den Liebermann'schen Farbstoffen im Zusammenhang stehenden Nebenproducte der schon so vielfach studirten Phenolnitrirung sind wohl ein weiteres Einwirkungsproduct von Nitrosophenol auf noch unzersetztes Phenol.

Peter Griefs (1) hat Seine Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *Aethylanilin* wiederholt und festgestellt,

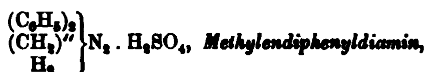
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 218.

dafs der gröfste Theil desselben hierbei in eine neue Verbindung: $C_8H_{10}N_2O$, welche Er als ein *Nitrosoäthylanilin* bezeichnet, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\(NO)\end{matrix}\right\}N$, übergeht; hingegen nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge in Salpetersäurediazobenzol, Alkohol und Wasser sich spaltet, wie früher (1) beobachtet wurde. Man erhält das Nitrosoäthylanilin durch Einleiten eines nicht zu starken Stromes von salpetriger Säure in eine Auflösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure unter Abkühlung. Sobald sich das zu Boden des Gefäfses sinkende gelbe Oel nicht mehr vermehrt, wäscht man mit Wasser, darauf mit etwas Kalilauge und destillirt es nun einigemale im Dampfstrom. Fast eben so leicht entsteht Nitrosoäthylanilin durch Vermischen der Lösungen von salzs. Aethylanilin und salpetrigs. Kali. Das Nitrosoäthylanilin ist ein schwach gelb gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, von neutraler Reaction und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Die salpetersaure Lösung, nach einigen Stunden mit Wasser versetzt, scheidet einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden neutralen Körper aus. In alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt wird das Nitrosoäthylanilin wieder in Aethylanilin zurück verwandelt.

Julie Lermontoff (2) machte Mittheilungen über die Wirkung von *Methylenjodid auf Anilin.* Anilin und Methylenjodid wirken bei gelinder Temperaturerhöhung so lebhaft auf einander ein, dafs die ganze Masse in's Sieden kommt. Beim Arbeiten im gröfseren Mafsstabe mufs man daher das Methylenjodid in das im Wasserbade entsprechend erwärmte Anilin tropfenweise einfliefsen lassen. Der so erhaltene dicke Krystallbrei wird zuerst im Dampfstrom und alsdann mit Alkali versetzt von Neuem darin der Destillation unterworfen. Im Kolben restirt eine ölartige Sub-

(1) Jahresber. f. 1866, 451. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1255; Julie Lermontoff : Aethylamin u. Triäthylamin gegen Methylenjodid, dieser Bericht S. 720.

stanz, die noch warm durch einen Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt und danach mit Wasser vollends ausgewaschen wird. Das flüssig bleibende Oel hat alle Eigenschaften einer entschiedenen Base, löst sich leicht in Säuren, giebt aber keine krystallisirenden Salze damit; nur das Sulfat läfst sich aus wässeriger Lösung durch Alkohol als schwach krystallisirender Niederschlag ausfällen. Das durch diesen Procefs mehrmals gereinigte Sulfat wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse zu der Formel :



$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(CH_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 . H_2SO_4$, *Methylendiphenyldiamin*,

führten. Dieses Methylendiphenyldiamin gleicht in seinem Verhalten vollkommen den isomeren Basen, die Hugo Schiff zuerst durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin gewonnen hat. *Dimethylendiphenyldiamin* entsteht vermuthlich, wenn man Methylenjodid auf Anilin in der Weise einwirken läfst, dafs ersteres im Ueberschufs vorhanden ist.

Peter Townsend Austen (1) hat mehrere neue *Nitrodiphenylamine* dargestellt. Mischt man äquivalente Mengen von m-Nitranilin (2) und Chlorpikryl (in kochendem Alkohol gelöst), so entsteht ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt kleine orangegelbe durchsichtige Krystalle von



Parapikrylmetanitranilin, $N\begin{cases}C_6H_4(NO_2)m\\C_6H_2(NO_2)_3p\\H\end{cases}$,

liefert. Die Verbindung schmilzt bei 205°; in Wasser und Aether unlöslich, nur wenig löslich in kochendem Alkohol. Giebt mit Alkalien scharlachrothe Lösungen, die erhitzt Ammoniak entwickeln. Sublimirbar; plötzlich erhitzt explosiv.

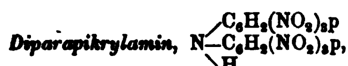
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1248. — (2) m-Nitranilin = Nitranilin aus gewöhnlichem Dinitrobenzol; p-Nitranilin = Nitranilin aus Acetanilid; p-Trinitrophenyl = Trinitrogruppe der Pikrinsäure.


Parapikrylparanitranilin, $N\begin{cases}C_6H_4(NO_2)p\\ C_6H_2(NO_2)_3p,\\ H\end{cases}$

wird aus Chlorpikryl und p-Nitranilin gewonnen. Schmelzp. 216°; in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die vorhergehende Verbindung.


Parapikrylmetapikrylamin, $N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3m\\ C_6H_2(NO_2)_3p,\\ H\end{cases}$

entsteht beim Nitriren des Parapikrylmetanitranilins mit Salpeterschwefelsäure. Das Rohproduct extrahirt man zunächst mittelst Alkohols und krystallisirt es dann aus thierkohlehaltigem Eisessig um. Kleine gelbe Krystalle; Schmelzp. 261°; in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; explosiv. Wasser regenerirt daraus die ursprüngliche Verbindung unter Eliminirung zweier Nitrogruppen.


Diparapikrylamin, $N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3p\\ C_6H_2(NO_2)_3p,\\ H\end{cases}$

durch Nitrirung des Parapikrylparanitranilins erhalten, krystallisirt aus Eisessig in kleinen durchsichtigen hellgelben Prismen. Schmelzp. 238°; sehr explosiv. Giebt mit Baryumhydrat oder kohlens. Baryum ein in hübschen rothen Nadeln krystallisirendes Ba-Salz von der Formel : $Ba\left(N\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3p\\ C_6H_2(NO_2)_3p\end{matrix}\right.\right)_2$. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol mit intensiv rother Farbe, beim Erhitzen explodirt es unter Funkensprühen. — Erhitzt man Paradinitrobrombenzol (durch Nitrirung von Brombenzol dargestellt, Schmelzp. 72° C.) mit der äquivalenten Menge m-Nitranilin in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 100°, so erhält man nach Auswaschung des Reactionsproductes mit warmem Wasser und Auflösung des Rückstandes in kochendem Eisessig :


Paradinitrophenylmetanitranilin, $N\begin{cases}C_6H_4(NO_2)m\\ C_6H_3(NO_2)_2p,\\ H\end{cases}$

in Form glänzender gelber Krystalle, die bei 189° schmelzen und

in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig ziemlich schwer löslich sind.



Paradinitrophenylparanitranilin, $N{-}\begin{cases}C_6H_4(NO_2)p \\ C_6H_3(NO_2)_2p \\ H\end{cases}$,

entsteht in ganz ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung. Gelbe krystallinische Flocken (aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt); Schmelzpunkt 181°; in kaltem Eisessig leicht löslich. Aus Natriumdipikrylamin und Pikrylchlorid hat Austen noch die tertiäre Verbindung : $N{-}\begin{cases}(C_6H_2)_3m \\ (C_6H_2)_3p \\ (C_6H_2)_3p\end{cases}$ dargestellt.

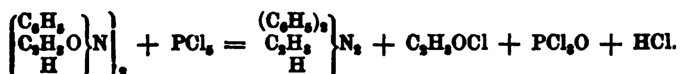
R. Gnehm (1) hat *Methyldiphenylamin* mit Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen und ist dabei zu Verbindungen gelangt, welche zu denen von Austen (vgl. oben) als Diparapikrylamin und Baryumdiparapikryldiamin bezeichneten in sehr naher Beziehung stehen, möglicherweise auch mit den genannten identisch sind. Das Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf Methyldiphenylamin wird mit Wasser gewaschen und kann dann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden. Aus letzterem erhält man hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 233 bis 234°. Formel : $H\text{-}N{=}[C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Das Baryumsalz dieser Säure wurde in schön roth gefärbten Rhomboëdern krystallisirt erhalten; das Ammonsalz bildet rothe Blättchen. — Versuche, die Gnehm vergleichsweise mit Diphenylamin anstellte, ergaben als Resultat, daſs dieses durch kochende Salpetersäure genau dieselbe Zersetzung wie das monomethylirte Diphenylamin erleidet, so daſs also im letzteren Falle mit der Nitrirung eine gleichzeitige Abspaltung der Methylgruppe Hand in Hand geht.

C. Gräbe (2) machte Mittheilung über das Verhalten des *Methyldiphenylamins* gegen Hitze. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre liefert dasselbe kein Methylcarbazol (Di-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1399. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 49.

phenylamin (1) giebt Carbazol), sondern erleidet hierbei eine Zersetzung, die in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt. Dadurch wird ein Theil in Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung innerhalb des Moleküls in Carbazol verwandelt. Ein zweiter, fast gleich grofser Theil liefert Benzol, Anilin und Cyanbenzol neben einer geringen Menge einer hochsiedenden, gut krystallisirenden Base, welche indefs mit jener identisch zu sein scheint, die unter ähnlichen Bedingungen direct aus Anilin erhalten wird. Als letzte Zersetzungsproducte wies Gräbe H, N, CNH und CH_4 nach.

Acetanilid wurde von E. Lippmann (2) mit Wasser entziehenden Reagentien, wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid behandelt, um zu einer dem Benzylcyanid isomeren Base zu gelangen, allein mit negativem Resultat, unter Verharzung u. s. w. Derselbe Zweck wurde nun durch Behandlung von Acetanilid mit PCl_5 zu erreichen gesucht. Hierzu wurden 2 Mol. Acetanilid mit 1 Mol. PCl_5 in einem Kolben gemischt. Unter Erwärmung und Verflüssigung der Masse entweicht Salzsäure, erwärmt am aufrechten Kühler bräunt sich die Masse zusehends bei vermehrter Salzsäureentwickelung. Der feste Kolbeninhalt wird in Wasser geschüttet und die Lösung mit Ammon gefällt. Nur durch wiederholtes Lösen und fractionirtes Fällen mit Ammon oder Kalihydrat gelingt es, die entstandene Base krystallisirt und frei von Harz zu bekommen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigte Base ist identisch mit dem von Hofmann (3) entdeckten *Aethenyldiphenyldiamin* (4), und es erfolgt deren Bildung nach der Gleichung :



$$\left[\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N\right]_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2 + C_2H_3OCl + PCl_3O + HCl.$$

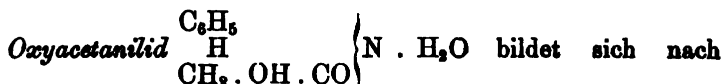
(1) Der Schmelzpunkt des Diphenylamins liegt bei 53°, nicht bei 45°, wie irrthümlich in den Lehrbüchern (mit Ausnahme von Fittig : 54°) angegeben ist; vgl. übrigens Merz und Weith, Jahresber. f. 1873, 704. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 541. — (3) Jahresber. f. 1865, 413. — (4) Lippmann erhielt das Aethenyldiphenyldiamin aus alkoholischer Lösung in grofsen spiefsigen Nadeln.

Um aus Aethenyldiphenyldiamin $C_2H_3\langle{}^{N\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,C_6H_5}$ Aethylidendiphenyldiamin $C_2H_4\left\{{}^{HN\,.\,C_6H_5}_{HN\,.\,C_6H_5}\right.$ zu erhalten, also die bei ersterem Körper bestehende doppelte Bindung zu einer einfachen zu reduciren, hat Rud. Biedermann (1) dasselbe (2) mit verschiedenen Wasserstoffquellen behandelt (Sn und HCl, Zn und HCl und Natriumamalgam in essigs. Lösung). Die Reaction verläuft aber immer in der Weise, daſs unter Aufnahme von 2 H_2O die Base in Essigsäure und 2 Mol. Anilin zerfällt. Auch Brom addirt sich nicht, es tritt Substitution ein und es bildet sich *Aethenyldiphenyldiamindibromid*, welches nur schwierig in breiten Blättern krystallisirt. Mit rauchender Salpetersäure erhält man *salpetersaures Aethenyldinitrodiphenyldiamin* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$, HNO_3, eine Verbindung, die weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Aether, Alkalien und Säuren löslich ist. Anhaltend mit Wasser gekocht oder damit im geschlossenen Rohre längere Zeit erhitzt, resp. mit Säuren gekocht, geht dieselbe allmählich in Nitranilin (Schmelzp. 141°), zunächst unter Abspaltung von Nitroacetanilid, über; reducirt verwandelt sie sich in β-Phenylendiamin.

Trägt man, nach D. Tommasi und R. Meldola (3), 25 g Anilin allmählich in 50 g Trichloracetylchlorid, erwärmt dann nach Verlauf der ersten heftigen Einwirkung und extrahirt schlieſslich die erhaltene Schmelze mit kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 539. — (2) Biedermann macht bei Erwähnung der Hofmann'schen Methode (3 Gewichtstheile Anilin, 1 Th. Essigsäure und 2 Th. PCl_3), nach welcher das Ausgangsmaterial dargestellt wurde, auf einen Druckfehler aufmerksam, der sich im Jahresber. f. 1865, 414 findet. Es heiſst dort 2 Gewichtstheile Essigsäure, statt 1 Gewichtstheil. Arbeitet man nach dieser Vorschrift, so erhält man fast nur Acetanilid. — Aus Alkohol krystallisirt Aethenyldiphenyldiamin in kleinen farblosen Nadeln (Hofmann erhielt Blättchen) und schmilzt bei 131 bis 132° (in Zeitschriften und Lehrbüchern findet sich — vermuthlich in Folge eines Druckfehlers — 137° angegeben). — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 398; Chem. Soc. J. [2] **12**, 318.

beim Erkalten *Trichloracetanilid* $C_6H_5 . NH . CO . CCl_3$ in klaren rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 94°, löslich in concentrirter Schwefelsäure, Aether, Chloroform, Benzol und CS_2. Kochen mit Natronlösung oder alkoholischem Ammon bewirkt deren Zersetzung unter gleichzeitiger Bildung eines sehr penetrant riechenden Productes; in gleicher Weise wirkt schon siedendes Wasser. Mit Salpetersäure erhält man das Dinitroderivat $C_6H_3(NO_2)_2NH . CO . CCl_3$, gelbe zarte Nadeln vom Schmelzpunkt 118°; löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Terpentinöl. Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte mit gelber Farbe, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, wobei sich die Lösung schön roth färbt.

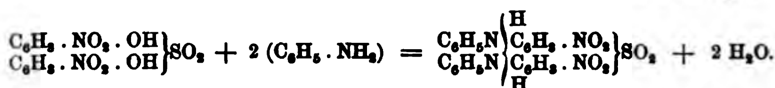

Oxyacetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ CH_2 . OH . CO \end{matrix}\right\} N . H_2O$ bildet sich nach D. Tommasi (1) durch Erhitzen von Chloracetanilid mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. In Wasser unlösliches amorphes Pulver; kochendes Wasser zersetzt es; Schmelzpunkt unregelmäfsig (65 bis 115°). — *Oxyacettoluidin* $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ CH_2 . OH . CO \end{matrix}\right\} N . H_2O$

$+ \frac{1}{2}$ Mol. aq. wurde analog dem homologen Anilinderivat aus Chloracettoluidin und alkoholischem Ammon erhalten. Es gleicht sehr der vorigen Verbindung; der Schmelzpunkt ist ebenfalls sehr unregelmäfsig zu nennen (70 bis 130°). — Wir verweisen hier noch speciell auf einige theoretische Erörterungen Tommasi's betreffs der Constitution obiger Verbindungen.

J. Annaheim (2) stellte *Nitrooxysulfobenzidanilid* dar aus Anilin und Nitrooxysulfobenzid und wiederholte zu gleicher Zeit die schon früher ausgeführte Reduction des letzteren Körpers, um die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle in dieser Verbindung sicher bestätigen zu können, gegenüber den von

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 2; Chem. Soc. J. [2] **12**, 623. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486.

Glutz (1) dafür aufgestellten Formeln. 1 Th. Nitrooxysulfobenzid und 2 Th. Anilin erstarren nach dem Erwärmen unter Wasserausscheidung zu einem Krystallbrei, den man abprefst und aus Anilin umkrystallisirt. Der neu entstandene Körper ist Nitrooxysulfobenzidanilid, gebildet nach folgender Gleichung :



$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 . NO_2 . OH \\ C_6H_3 . NO_2 . OH \end{matrix}\right\} SO_2 + 2 (C_6H_5 . NH_2) = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix} \left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_3 . NO_2 \\ C_6H_3 . NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} SO_2 + 2 H_2O.$$

Es krystallisirt aus Anilin in prachtvollen rothen, orthorhombisch-prismatischen Krystallen (Comb. ∞P, 0 P) und ist für sich sehr beständig; mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol gekocht spaltet es sich. — 5 g Nitrooxysulfobenzid und 60 g Jodphosphor mit etwa 30 bis 50 cbcm siedenden Wassers übergossen, entwickelten unter rasch verlaufender Reduction Ströme von JH (entgegen den Wahrnehmungen von Glutz). Die erhaltenen Krystalle wurden auf der Bunsen'schen Pumpe abgeprefst und aus Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockene Verbindung enthält 2 bei 110 bis 115° austreibbare Mol. Krystallwasser. Ihre Formel ist : $\left.\begin{matrix} C_6H_3 . NH_2 . OH \\ C_6H_3 . NH_2 . OH \end{matrix}\right\} SO_2 . 2HJ, 2H_2O$. Farblose lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Eben so vollkommen gelingt die Reduction des Nitrooxysulfobenzids vermittelst Sn und HCl. Das salzs. Salz bildet lange Nadeln. *Schwefels. Diamidooxysulfobenzid* krystallisirt in dicken prismatischen Krystallen. Die freie Base isolirt man mit Ammoniak; aus Wasser erhält man sie in grofsen Krystallen. — Als bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Amidoverbindung gegen salpetrige Säure hervorzuheben. Das salzs. oder schwefels. Salz in saurer wässeriger Lösung mit salpetrigs. Kalium versetzt, scheidet nach kurzer Zeit unter Rothfärbung der Flüssigkeit einen prachtvoll zinnoberrothen Körper ab, der sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe löst und mit Säuren wieder gefällt werden kann. Verpufft beim Erhitzen.

(1) Jahresber. f. 1867, 686.

H. Hübner und C. Stöver (1) haben durch Nitriren von Benzanilid zwei isomere, auffällig von einander verschiedene Benzonitranilide dargestellt. Das in Alkohol schwerer lösliche α-Benzonitranilid krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die bei 199° schmelzen. Das β-Benzonitranilid trennt man von der α-Verbindung durch Auflösung des rohen Nitroproducts in Alkohol und Extrahiren der alkoholischen Mutterlaugenrückstände mit kaltem Chloroform, in welchem letztere so gut wie unlöslich, ersteres aber leicht davon aufgenommen wird. Aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich, krystallisirt es dann in langen hellgelben glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln. — Das α-Nitrobenzanilid, *Paranitrobenzanilid*, liefert nach dem Behandeln mit Kalilauge Paranitroanilin (früher die Orthoverbindung). Schmelzpunkt 146°. Das durch Einwirkung von H erhaltene Monobenzodiamidobenzol (Schmelzpunkt 125°) giebt nach dem Behandeln mit Kalilauge Paradiamidobenzol (früher Ortho-). Schmelzpunkt 140°. — β-Nitrobenzanilid, *Orthonitrobenzanilid*, giebt mit Kali behandelt Orthonitranilin (Meta- ?) vom Schmelzpunkt 67°, aus welchem mit Sn und HCl ein in schönen grofsen Tafeln (aus Chloroform) krystallisirendes Diamidobenzol vom constanten Schmelzpunkt 102° entsteht. Dasselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von Griefs erhaltenen Phenylendiamin. Orthonitrobenzanilid liefert mit Wasserstoff behandelt direct die Base $C_{13}H_{10}N_2$ (2), nach ihrer Entstehung vorläufig *Anhydrobenzoyldiamidobenzol* genannt, von folgender Constitutionsformel : $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C\,.\,C_6H_5$. Eine zweite Benzoylgruppe konnte in diese Base nicht mehr eingeführt werden. Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus *Nitroanhydrobenzoyldiamidobenzol*, eine Verbindung von nur noch schwach

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 463, 1314. — (2) H. Hübner und H. Retschy hatten früher bei der Darstellung dieser sauerstofffreien Base ein Gemisch von beiden isomeren Nitrobenzaniliden amidirt; vgl. Jahresber. f. 1873, 700.

basischen Eigenschaften, die leicht löslich in heifsem Eisessig und Alkohol ist, aus welchem letzteren sie in zu Körnchen vereinigten Nädelchen krystallisirt. Schmelzpunkt 196°. Sie giebt mit Sn und HCl die zweisäurige Base $C_6H_3 . NH_2 . NH . N . C . C_6H_5$. Schmelzpunkt 245°; scheidet sich aus gesättigter alkoholischer Lösung in dichten weifsen Körnchen ab.

Chichester A. Bell (1) machte Mittheilung über die Wirkung *reducirender Mittel* auf *Benzonitranilin* und *Benzonitrotoluidin*. *Nitrobenzanilid* wurde aus Nitranilin (durch Reduction von Dinitrobenzol erhalten) und Benzoylchlorid gewonnen. Aus Amylalkohol krystallisirt diese Verbindung in durchsichtigen Krystallblättern; den Schmelzpunkt giebt Bell zu 152° an; mit Schwefelammon und Zinn und HCl erhält man daraus *Monobenzodiamidobenzol* vom Schmelzpunkt 125° C. *Nitrobenztoluidid* stellte Bell analog der Anilinverbindung aus Nitrotoluidin (Schmelzpunkt 77·5°) dar als hellgelbe, bei 172° schmelzende Prismen, welche mit Sn und HCl zu *Benzoyltoluylendiamin* (aus heifsem Wasser in farblosen, bei 142° schmelzenden Prismen krystallisirend) reducirt werden.

M. Mac Hugh (2) hat das Verhalten eines dinitrirten *Benzanilids gegen Reductionsmittel* untersucht. Um ein Dinitrobenzanilid zu gewinnen, welches sowohl eine Nitrogruppe im Benzoylrest, als auch in der Phenylgruppe enthalten sollte, unterwarf Mac Hugh Nitranilin (aus Dinitrobenzol reducirt) der Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid (3) in ätherischer Lösung. Nach Beendigung der Reaction, die sehr leicht und glatt von

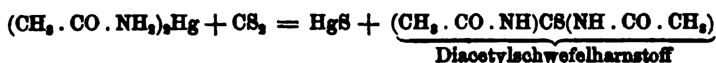
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 497 u. 1504; Chem. News **29**, 167 u. **30**, 212. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1266. — (3) Nitrobenzoylchlorid (Ann. Chem. Pharm. **70**, 42; Jahresber. f. 1849, 534), nach Cahours aus Metanitrobenzoësäure und PCl_5 dargestellt, ist fest und krystallisirbar (Schmelzp. 35°; Siedep. 275 bis 278°). Das Festwerden des Chlorids wird leicht verhindert durch geringe Verunreinigungen an Benzoylchlorid oder Phosphoroxychlorid, von denen es durch Rectification sehr schwer zu trennen ist, desto bequemer und vollständiger aber durch Auskrystallisiren aus Kältemischungen und Abpressen zwischen Fliefspapier.

Statten geht, verflüchtigt man den Aether, extrahirt mit heißem Wasser (in Lösung salzs. Nitranilin) und krystallisirt das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol um. So behandelt erhält man in Aether, Wasser und verdünnten Säuren unlösliche weiße Nadeln von *Dinitrobenzanilid* $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$, die bei 187° schmelzen. Das Reductionsproduct mit alkoholischem Schwefelammonium ist ein *Diamidobenzanilid*, eine aus verdünntem Weingeist in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 129°. Mit Sn und HCl erhält man ein Chlorid in langen weißen Nadeln, welches von dem des Diamidobenzanilids wesentlich verschieden ist, also höchst wahrscheinlich das Chlorid der wasserfreien Base : $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ zu sein scheint.

A. Oppenheim und S. Pfaff (1) haben ein *Quecksilberacetanilid* (phenylirtes Quecksilberacetamid) dargestellt. Während Acetamid und Benzamid schon in wässeriger Lösung von Quecksilberoxyd angegriffen werden, muß man Acetanilid zu diesem Zweck damit schmelzen. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleineren farblosen Nadeln, die bei 215° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, von H_2S vollständig zerlegt werden und die Formel $(C_6H_5N \,.\, C_2H_3O)_2Hg$ besitzen. Die Reaction gelingt besonders bei Anwendung von Verdünnungsmitteln. Als in der Absicht, den Körper in stat. nasc. auf einen Schwefelharnstoff einwirken zu lassen, Sulfocarbanilid dem Gemenge von HgO und Acetanilid zugesetzt und damit geschmolzen wurde, blieb Quecksilberacetanilid übrig. Die Acetylgruppe verbrennt jedoch sehr leicht, so daß die Ausbeute im Allgemeinen unbefriedigend ausfällt. Schon beim Erhitzen von HgO und Acetanilid in Nitrobenzol tritt völlige Verbrennung ein unter Zurücklassung von Hg und Anilin. — Oppenheim und Pfaff untersuchten noch die Wirkung von CS_2 auf Quecksilberacetamid in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 623.

geschlossenen Röhren bei 100°. Der Röhreninhalt bestand aus Schwefelquecksilber, Kohlenoxysulfid, Acetonitril und Acetamid. Danach hat folgender Zersetzungsvorgang stattgefunden :



$$(CH_3.CO.NH_2)_2Hg + CS_2 = HgS + \underbrace{(CH_3.CO.NH)CS(NH.CO.CH_3)}_{\text{Diacetylschwefelharnstoff}}$$

und



$$(CH_3.CO.NH)_2CS = CSO + CH_3.CN + CH_3.CO.NH_2.$$

Jod (nicht im Ueberschufs genommen) und Sulfocarbanilid bilden aus Quecksilberacetamid ebenfalls grofse Mengen von Acetamid zurück. Quecksilberacetamid wird mit H_2S in alkoholischer Lösung völlig zersetzt; es verhält sich also in Allem analog dem Quecksilberbenzamid : $(C_7H_5ONH)_2Hg$ (1). Auch bei der trockenen Destillation bilden beide Verbindungen viel Säureamid zurück neben Wasser, Ammoniak, Kohle und Quecksilber. Quecksilberbenzamid bildet gleichzeitig Benzonitril.

Carl Forster (2) stellte *Mercuridphenylammonchlorür* $N.C_6H_5.Hg.HCl$ dar. Es entsteht beim Vermischen siedender Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid neben *Mercuriddiphenylammonchlorür*, welches in Lösung bleibt, während sich die neue Verbindung als gelblicher Niederschlag absetzt. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol stellt es ein amorphes unlösliches „phenylirtes weifses Präcipitat" dar.

A. W. Hofmann (3) theilte mit, dafs die in der Anilinfabrik von J. W. Weiler zu Köln als Nebenproduct gewonnenen hochsiedenden Anilinöle zum grofsen Theil aus reinem *Phenylendiamin* bestanden (4).

G. A. Barbaglia (5) machte Mittheilungen über einige *Derivate des α-Phenylendiamins.* Durch längeres Kochen desselben mit Eisessig erhält man *Diacetophenylendiamin*, welches, aus gleichen Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisirt, fast farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1892; Oppenheim u. Czarnomsky, Jahresber. f. 1873, 778. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 294 (Corresp.) — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 812; Dingl. pol. J. 212, 523. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 11, 518; Jahresber. f. 1861, 512. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1257.

lose kleine harte, bei 191° schmelzende Prismen darstellt. Die Nitrirung dieser Acetverbindung geht leicht von Statten, wenn sie in Eisessig aufgelöst allmählich in die rauchende gekühlte Salpetersäure gegossen wird. So dargestelltes *Mononitrodiacetophenylendiamin*, aus Alkohol umkrystallisirt, besteht aus feinen kurzen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, die in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich löslich sind und bei 246° schmelzen. Die freie Nitrobase wird daraus durch Erwärmen mit concentrirter Natronlauge auf dem Wasserbade abgespalten; sie löst sich in Wasser, jedoch viel leichter in Alkohol und Aether, bildet schöne, gelbroth gefärbte Prismen und schmilzt bei 161°. *Mononitrophenylendiamin* ist isomer mit dem von Gottlieb (1) schon früher aus Dinitranilin und Schwefelammonium dargestellten Azophenylendiamin. Kocht man Nitrodiacetophenylendiamin längere Zeit mit concentrirtem Aetzkali, etwa 10 oder 15 Stunden, so resultiren schliefslich gelbrothe, bei 133 bis 134° schmelzende Blätter (sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig) von *Nitroamidophenol*, isomer mit dem Laurent-Gerhardt'schen Amidonitrophenol (2). Weder Nitrophenylendiamin, noch Nitroamidophenol liefsen sich weiter amidiren; die Reaction mit Schwefelammonium sowohl als auch mit Sn und HCl vollzieht sich zu heftig und endet mit vollständiger Zerstörung der angewandten Substanz. — Phenylendiamin und Chlorcyan geben eine dunkel gefärbte ölige Base, etwas löslich in Wasser und mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die Analyse des salzs. Salzes spricht für die Entstehung einer dem Melanilin analogen Phenylenbase.

Rud. Biedermann und Albert R. Ledoux (3) haben durch Reduction von Nitranilin (aus Acetanilid) mit Sn und HCl *β-Phenylendiamin, Paradiamidobenzol,* dargestellt. Die Isolirung der freien Base bewerkstelligt man am zweckmäfsigsten durch trockene Destillation des salzs. Salzes mit Natriumcarbonat.

(1) Ann. Chem. Pharm. 85, 27; Jahresber. f. 1852, 555. — (2) Ann. Chem. Pharm. 75, 68; Jahresber. f. 1849, 351. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1531 (Corresp.).

Man bekommt so das Phenylendiamin in theoretischer Menge und ganz rein vom Schmelzpunkt 147°. Mit Eisessig gekocht liefert es *Diacetophenylendiamin*, eine in kleinen harten, aufserordentlich scharf ausgebildeten quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit alleiniger Ausnahme des Eisessigs, sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt derselben liegt über 295°. In Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (ebenfalls mit Eisessig verdünnt) behandelt, erhält man daraus hauptsächlich *Dinitrodiacetophenylendiamin*, einen in Alkohol und Essigsäure schwer löslichen, bei 258° schmelzenden Körper, aus welchem sich die Acetylgruppen in glatter Weise entfernen lassen durch Erhitzung desselben mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 150°. *Dinitrophenylendiamin* krystallisirt in schönen rothen Nadeln; Schmelzpunkt 294°; löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether. Die Salze enthalten auf ein Mol. Nitrobase nicht zwei, sondern nur ein Mol. Säure. Beim Kochen mit Natronlauge, worin die Nitrobase gleichfalls löslich, bildet sich unter Freiwerden von Ammoniak und Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit ein undeutlich krystallinischer gelber, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Körper, der nach der Analyse seines Ba- und Ag-Salzes als ein *Dinitrodioxybenzol* betrachtet werden mufs. Nitrirt man Diacetphenylendiamin mit viel Eisessig gemischt und unter beständiger Abkühlung, so entstehen lange goldgelbe seideglänzende Nadeln von *Mononitrodiacetophenylendiamin* (Schmelzpunkt 184°). Die Acetgruppen müssen hier durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge herausgenommen werden, um zu einem in dunkelrothen Nadeln krystallisirenden *Mononitrophenylendiamin* zu gelangen (Schmelzpunkt 195°). In Wasser und Alkohol löslich, in Alkalien bereits unlöslich, in der Kochhitze damit Ammoniak entwickelnd; giebt mit Säuren einsäurige Salze. Dieses Mononitrophenylendiamin erwies sich als identisch mit der von Gottlieb aus Dinitroanilin und Schwefelammonium erhaltenen Verbindung.

O. N. Witt (1) hat durch Reduction des von Ihm (2) beschriebenen Dichlornitranilins mit Zinn und Salzsäure *Dichlorphenylendiamin* $C_6H_2Cl_2(NH_2)$ dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen biegsamen atlasglänzenden weißen Nadeln. Schmelzpunkt 60·5°.

Aus einer Mischung von salzs. Pseudotoluidin- und einer concentrirten Chlorzinklösung krystallisirt nach N. Bibanow (3) bei niedriger Temperatur (— 5°) ein Doppelsalz von der Zusammensetzung : $ZnCl_2 + 2(C_7H_9N . HCl)$ heraus. *Pseudotoluidinzinkchlorhydrat* bildet schöne farblose, concentrisch gruppirte Tafelkrystalle ohne Krystallwasser. In Wasser sehr löslich; die Lösungen des Salzes übersättigen sich sehr leicht. Die Krystalle vertragen eine Temperatur von 205° ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen; an der Luft färben sie sich in kurzer Zeit, desgleichen ihre der Luft ausgesetzte Lösung; letztere erscheint alsdann in dünnerer Schicht schön roth gefärbt, während größere Mengen eine schwarze Farbe annehmen.

Paratoluidin verbindet sich nach T. Lecco (4) mit *Paraphenolsulfosäure* unter starker Erhitzung. Die beim Erkalten erstarrende Masse liefert, aus heißem Wasser umkrystallisirt, große halbdurchsichtige farblose oder gelbliche Prismen, welche leicht spaltbar sind und bei 202° schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 17° (5) 5·18 Th. — *Paraphenolsulfos. Orthotoluidin* scheidet sich beim Erkalten seiner heißen concentrirten Lösung zunächst als ein Oel ab. Im festen Zustande bildet es große tafelförmige Prismen, die gegen 192° schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 14° 10·7 Th. des Salzes.

F. Lorenz (6) hat Untersuchungen über das *Metatoluidin* angestellt. Er stellte dasselbe nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg (7) dar, indem Er reines Paratoluidin mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in *Paraacettoluid* (vom Schmelz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1604. — (2) Dieser Bericht S. 725. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 925. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 423. — (5) So wahrscheinlich statt der im Original stehenden Zahl 170°. — (6) Ann. Chem. Pharm. 172, 177; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 448. — (7) Jahresber. f. 1869, 402.

punkt 142°) verwandelte und dieses in das Metanitroderivat (Schmelzpunkt 92°) überführte; durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali erhielt Er daraus *Metanitroparatoluidin*, aus Alkohol krystallisirt in dicken rothen Prismen (Schmelzp. 109°); aus Wasser krystallisirt schmelzen diese bei 114°; sie geben mit concentrirter HCl schmutzig-gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln (durch Wasser zersetzbar), ebenso mit Salpetersäure. Die freie Nitrobase wurde nun mit Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerührt, salpetrige Säure eingeleitet, die klare hellbräunliche Lösung unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aetheralkohol gewaschen. Diese Diazoverbindung liefert beim Kochen mit absolutem Alkohol das *Metanitrotoluol*, welches durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt wurde; Sn und HCl reduciren es zu *Metatoluidin*. Metaamidotoluol ist ein farbloses Oel, das an der Luft dunkler wird und verharzt. Siedepunkt 197°; spec. Gewicht bei 25° = 0·998 (nach Beilstein und Kuhlberg). Lorenz hat das Metatoluidin mit den Reagentien, die nach Rosenstiehl (1) charakteristisch für die anderen Toluidine sind, behandelt und eine tabellarische Zusammenstellung der Reactionen der drei Toluidine gegeben. Die freie Base reagirt nicht auf Lackmus, dagegen reagiren die Salze sauer, so daſs die Analyse derselben durch Titriren mit Natronlauge geschehen konnte. Die Salze des Metatoluidins nehmen leicht eine röthliche Farbe an. Dargestellt wurden : *Saures oxals. Metatoluidin* C_7H_9N . $C_2H_2O_4$, feine seideglänzende, zu groſsen Warzen vereinigte Nadeln; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieselben beginnen schon bei 75° sich zu verflüchtigen (Verlust an Base?). Lorenz bestimmte die Löslichkeit des oxals. Metatoluidins in Wasser, Alkohol und Aether; das Gleiche geschah bei allen anderen dargestellten Salzen. — *Zweidrittel oxals. Metatoluidin* $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$ scheidet sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung des sauren Salzes mit Metatoluidin aus dem warmen

(1) Jahresber. f. 1869, 397; f. 1872, 365.

Filtrat in harten, übereinander geschobenen rhombischen Blättchen aus; es bildet sich auch, wenn bei der Darstellung des sauren Salses es an Oxalsäure gefehlt hat. Es zeigt sich beständig beim Umkrystallisiren. — *Neutrales oxals. Metatoluidin* scheidet sich beim Vermischen alkoholischer warmer Lösungen von Oxalsäure und stark überschüssigem Metatoluidin reichlich in zarten rhombischen Blättchen mit einem Mol. Krystallwasser aus; sie besitzen an der Luft getrocknet ein dem Cholesterin ähnliches Aussehen. Diefs Salz ist äufserst unbeständig. — *Schwefels. Metatoluidin* bildet schwach röthlich gefärbte durchsichtige, strahlig gruppirte spröde lange Nadeln, schwer in Alkohol, leicht in Wasser und nicht in Aether löslich. — *Salpeters. Metatoluidin.* Bei langsamer Krystallisation grofse dicke rhombische Tafeln von blafsrother Farbe, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser löslich und damit häufig übersättigte Lösungen bildend. — *Salzs. Metatoluidin* krystallisirt aus Wasser in rosettförmig gruppirten dünnen Blättchen, aus Alkohol in blafsrothen dünnen Schuppen; sehr löslich in Alkohol und Wasser; die wässerigen Lösungen übersättigen sich leicht. — Erhitzt man 3 Th. rauchende Schwefelsäure und 1 Th. Metatoluidin 4 Stunden auf 160 bis 170°, so erhält man die *Metaamidoorthosulfotoluolsäure* (nach dem Eintragen in das sechsfache Volum Wasser als grauweifses Pulver). Aus Wasser umkrystallisirt bildet sie dicke weifse fettglänzende rhombische wasserfreie Tafeln, die über 275° hinaus erhitzt ohne vorher zu schmelzen verkohlen; schwer löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol. Das *Barytsalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Ba$, $9 H_2O$ bildet dünne Tafeln, oder lange, dem Harnstoff gleichende Prismen; das *Bleisalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Pb$, $3^1/_2 H_2O$ harte gelblichgraue Warzen. — Beim Vermischen der kalt gesättigten Lösung der Metatoluidinsulfosäure mit überschüssigem Bromwasser entsteht ein flockiger Niederschlag von *Tribrommetatoluidin*, welches aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt dünne zerbrechliche, schwach röthliche Nadeln vom Schmelzpunkt 95° bildet. Beim vorsichtigen Sublimiren erhält man es in schneeweifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Tribrommetatoluidin ist unlöslich in Natronlauge

und HCl, löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser daraus unverändert wieder fällbar. — Die Metatoluidinsulfosäure wurde auf die bekannte Weise durch Diazoirung und Kochen mit Alkohol in die Sulfotoluolsäure, diese in das Chlorid und letzteres in ein Amid übergeführt, welches aus Wasser krystallisirt den Schmelzpunkt 154 bis 155°, aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 161° besafs, also das Amid der Orthosulfosäure ist, womit bewiesen war, dafs die ursprüngliche Säure keine andere als Metaamidoorthosulfotoluolsäure sein konnte. — Das Waschwasser und die Mutterlaugen der Metatoluidinmonosulfosäure wurden nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlens. Baryt mit Barytwasser destillirt, wobei sehr wenig Metatoluidin überging, der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt und das Filtrat eingedampft. Es schied sich *saures metatoluidindisulfos. Baryum* $[C_7H_7N(SO_3)_2]_2Ba$, $12^1/_2\,H_2O$? aus; feine weifse verfilzte Nadeln. Das *Bleisalz* $[C_7H_7N(SO_3)_2]_2Pb$, $2\,H_2O$ wurde in harten gelblichweifsen Krusten erhalten. Die freie Disulfosäure konnte ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht rein dargestellt werden.

Lorenz giebt ferner eine Verbesserung der von Rosenstiehl (1) angegebenen quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin an. Da nach Ihm das Ende der Reaction (die vollkommene Ausfällung der Paraverbindung in ätherischer Lösung) nicht immer deutlich sichtbar ist, so giebt Er ein Stückchen Lackmuspapier zur ätherischen Lösung, welches, so wie das Paratoluidin ausgefällt ist, auf weiteren Zusatz von Oxalsäure roth gefärbt wird, da oxals. Orthotoluidin auf blaues Lackmuspapier einwirkt. Genauer noch als diese Methode ist die folgende : Man setzt mehr Oxalsäure zu als zur Ausfällung nothwendig ist, filtrirt vom ausgeschiedenen oxals. Paratoluidin ab, wäscht mit Aether nach, verdunstet, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt die Oxalsäure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlösung zurück. Die Differenz zwischen der gefundenen und der ange-

(1) Jahresber. f. 1872, 922.

wandten Menge giebt die vom Paratoluidin gebundene Quantität Säure an.

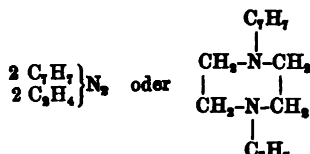
Eugen Demole (1) hat das dem Oxäthenanilin (2) homologe *Oxäthentoluidin* dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen Aethylenoxyd und Paratoluidin auf 100° in einem verschlossenen Kolben. Durch fractionirte Destillation der entstandenen Flüssigkeit scheidet man ein bei 286 bis 288° siedendes krystallisirendes Product von der Formel : $C_9H_{13}NO$ (Oxäthentoluidin) ab. Die Krystalle stellen weiſse seideartige, dicht gedrängte Büschel dar, schmelzen bei 37° und besitzen stark basische Eigenschaften; färben sich am Lichte gelb; sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sowie in Wasser. Das Chlorhydrat dieser Base ist zerflieſslich; das Platinsalz bildet hellbraune, nicht sehr regelmäſsig ausgebildete Krystalle, die mit Wasser und Alkohol, ohne daſs Zersetzung eintritt, gekocht werden können, welches Verhalten sie von dem entsprechenden Oxäthenanilinchlorid-Platinchlorid unterscheidet; das Oxäthentoluidinoxalat wird in kleinen prismatischen Krystallen oder weiſsen Büscheln erhalten; das saure Sulfat krystallisirt in farblosen Prismen. Oxäthentoluidin giebt mit Jodmethyl zu gleichen Molekülen auf 50° im geschlossenen Rohr erwärmt *Methyloxäthentoluidin*, eine nicht krystallirende Flüssigkeit von angenehmem Geruch; das Platinsalz besteht aus rothbraunen, sehr zerbrechlichen Büscheln. Beim weiteren Erhitzen der monomethylirten Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhält man ein flüssiges, nicht krystallirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches, in Aether dagegen unlösliches Jodür, welches an Silberoxyd Jod abgiebt unter Bildung einer starken Base. Die Analyse des Platinsalzes dieser Base (rubinrothe, sehr glänzende und harte warzenförmige Krystalle) wies auf die Formel : $C_{22}H_{36}N_2O_2PtCl_6$, d. h. : *Dimethyltolyloxäthenammoniumchlorid-Platinchlorid.* — Mit Goldchlorid erhält man prächtige gelbe,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 635; Ann. Chem. 173, 128; N. Arch. ph. nat. 49, 281. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1024.

sehr zarte Büschel. — *Dioxäthentoluidin* $\left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$ entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxäthentoluidins. Es ist eine farblose, sehr dicke, nicht krystallisirende und unzersetzt bei 338 bis 340° siedende Flüssigkeit; sie bräunt sich an der Luft ziemlich schnell; in Alkohol ist sie weniger löslich, als das Oxäthentoluidin. Ihr Platinsalz besteht aus glänzenden ockerfarbenen Flittern und ist in Alkohol viel löslicher wie die entsprechende Oxäthentoluidinverbindung. — Erhitzt man Oxäthentoluidin für sich unter Luftzutritt 2 bis 3 Stunden auf 280°, so bilden sich unter Wasseraustritt kleine Mengen des sauerstofffreien Körpers $C_9H_{11}N$ [*Vinyltoluidin* von Wurtz (1)]; in Alkohol äufserst unlöslich; krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden, wenig regelmäfsigen Krystallen; Schmelzpunkt 189 bis 190°. Dieselbe Verbindung entsteht durch Destillation des Oxäthentoluidinoxalats, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxäthentoluidins (das gegen 360° übergehende Product). In letzterem Falle enthält die Verbindung eine bei 155 bis 160° schmelzende Substanz, deren chemische Natur noch aufgeklärt werden soll, beigemischt; diese besitzt stark basische Eigenschaften und liefert ein in Nadeln krystallisirendes salzs. Salz. Vinyltoluidin giebt mit Jodmethyl auf 100° erhitzt eine aus Alkohol in prachtvollen dunkelrothen Krystallen anschiefsende Verbindung von der Formel : $\left.\begin{matrix}2\ C_7H_7\\2\ C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2CH_3J$, deren Pulver fast farblos erscheint. Sie wird durch Kali nicht zerlegt, wohl aber durch feuchtes Silberoxyd unter Abscheidung von AgJ und Bildung einer sehr starken Base. Als niederes Homologes zu dieser Verbindung ist das von A. W. Hofmann (2) erhaltene Jodid : $\left.\begin{matrix}2\ C_6H_5\\2\ C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2CH_3J$ zu betrachten. Das Verhalten des Vinyltoluidins gegen Jodmethyl veranlafst

(1) Compt. rend. **68**, 1504; Jahresber. f. 1869, 662. — (2) Jahresber. f. 1858, 354.

Demole, für es die Constitution eines tertiären Diamins *(Ditolyldiäthendiamins)* :



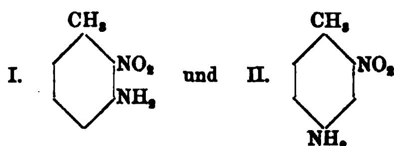
anzunehmen. Danach kommt dem Oxäthentoluidin selbst die Structurformel: $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2.NHC_7H_7\end{matrix}$ zu, nach der das Radical $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}$ eine Hydroxylgruppe des Glycols ersetzt (1).

H. Hübner und A. Engelbrecht (2) machten Mittheilung über Parachloramidotoluole. *α-Parachloramidotoluol* stellt zarte farblose Krystallflocken dar, die in Wasser unlöslich sind, mit dessen Dämpfen destilliren und bei 28 bis 29° schmelzen. Das schwefels. Salz besteht aus kleinen zarten Nadeln; das salzsaure bildet derbe platte Krystalle. *α-Parachloracetamidotoluol* bildet Blättchen vom Schmelzp. 139 bis 140°. *β-Parachloramidotoluol* (aus dem bei 34 bis 35° schmelzenden Parachlornitrotoluol) krystallisirt in Blättchen, welche bei 18° schmelzen. Das schwefels. und das salzs. Salz krystallisiren in Blättern, die *Acetverbindung* in langen farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 130 bis 131°).

Nach E. A. Grete (3) läfst sich aus dem bei Behandlung von Metabromtoluol mit Salpetersäure entstehenden Gemisch von Nitroproducten (4) ein flüssiges und mit Wasserdämpfen flüchtiges *Metabromtoluidin* darstellen. Das *schwefels. Salz* krystallisirt in Blättchen oder sechsseitigen Säulen, das *salpeters. Salz* in sechsseitigen Säulen oder Tafeln, das *oxals. Salz* in Nadeln, das *salzs. Salz* in sehr löslichen salmiakähnlichen verzweigten Nadeln. Das *Metabromacettoluidin* scheidet sich aus Wasser in farblosen asbestartigen Nadeln aus und schmilzt bei 156°.

(1) Das zu Seinen Versuchen verwandte Aethylenoxyd stellte Demole durch Zersetzung von Acetochlorhydrin (Chloracetin) mit reinem Kalihydrat dar; vgl. Ann. Chem. **173**, 125. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 797. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 796. — (4) Dieser Bericht S. 382.

H. Limpricht und O. Cunerth (1) berichteten über ein neues *Nitrotoluidin* aus flüssigem Dinitrotoluol. Flüssiges Dinitrotoluol (aus flüssigem Orthonitrotoluol) wurde mit Schwefelammonium in Nitrotoluidin, dieses in die Benzoylverbindung übergeführt und letztere durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von der bei Weitem schwerer löslichen, noch beigemengten Benzoylverbindung des Orthonitroparatoluidins (Schmelzp. 168°) befreit. Das so gereinigte *Benzoylnitrotoluidin* krystallisirt in kleinen gelben Nadeln (Schmelzp. 145 bis 146°). Das daraus abgeschiedene Nitrotoluidin bildet lange hellgelbe Nadeln, welche bei 94·5° schmelzen und mit Essigsäureanhydrid ein in farblosen Prismen krystallisirendes *Acetnitrotoluid* liefern (Schmelzp. 155·5°). Dieses Nitrotoluidin giebt mit salpetriger Säure ein nicht erstarrendes flüssiges Nitrotoluol, welches mit Zinn und Salzsäure in Orthotoluidin übergeht. In dem flüssigen Dinitrotoluol und dem daraus abgeleiteten Nitrotoluidin nimmt aber die eine Gruppe NO_2 die Orthostelle ein. Für die andere Gruppe NO_2 oder für das NH_2 im Nitrotoluidin bleibt dann nur noch die Stelle 5 oder 6 übrig, denn die Nitrotoluidine :



sind schon bekannt und besitzen ganz andere Eigenschaften, als das oben beschriebene Nitrotoluidin. — Das flüssige Dinitrotoluol gab mit Sn und HCl ein von allen bereits bekannten isomeren Verbindungen wesentlich verschiedenes *Toluylendiamin.* — Zu ergänzen ist hier noch, dafs das oben erwähnte, bei 155·5° schmelzende Acetnitrotoluid durch rauchende Salpetersäure in der Kälte nicht weiter nitrirt wird, beim Erhitzen damit aber völlige Zersetzung erleidet. — Die *Benzoylverbindung des bei 78° schmelzenden Orthonitroparatoluidins* krystallisirt aus Alkohol

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 643; Ann. Chem. Pharm. **172**, 221.

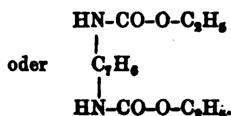
in langen glänzenden Nadeln (Schmelzp. 168⁰); *Benzoyldinitrotoluidin* bildet flache rhombische Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol (Schmelzp. 203⁰); *die Acetylverbindung* bildet (aus heifsem Wasser) farblose seideglänzende Nadeln (Schmelzp. 160⁰).

Paul Wagner (1) hat Seine (2) Versuche über das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien noch auf das beim Nitriren von Acettoluidid sich bildende *Mononitroacettoluidid*, sowie auf das gleichzeitig hierbei entstehende *Dinitroacettoluidid* ausgedehnt. Letzteres mufs erst mit alkoholischem Ammon bei 160 bis 180⁰ in Dinitrotoluidin übergeführt werden. Mit schwacher Natronlauge im Sieden erhalten wird nun dasselbe mit grofser Leichtigkeit unter Ammoniakentwicklung in *Dinitrokresol* (gelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 83·5⁰) verwandelt, welches identisch ist mit den kürzlich von Wichelhaus erhaltenen Dinitrokresolen (3). Mononitroacettoluidid kann direct durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Natronlauge in *Mononitrokresol* übergeführt werden. Die Reindarstellung des *Nitrokresols* gelingt leicht durch Destillation desselben im Dampfstrom. Das Mononitrokresol ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Die Krystalle bestehen aus gelben abgeplatteten Nadeln (Schmelzp. 33·5⁰). Die aus Tri- und Dinitrotoluol erhaltenen Di- und Mononitrotoluidine geben mit Natronlauge gekocht keine Phenole resp. Kresole.

Robert Lussy (4) hat einige *Toluylendiaminderivate* dargestellt. *Toluylenurethan* entsteht durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Toluylendiamin :



$$2\,C_7H_{10}N_2 + 2\,C_3H_5O_2Cl = C_7H_{10}N_2\,.\,2\,HCl + C_{13}H_{18}N_2O_4$$



oder

$$\begin{array}{c} HN\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \\ | \\ C_7H_6 \\ | \\ HN\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5. \end{array}$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 535. — (2) Dieser Bericht S. 758. — (3) Dieser Bericht S. 479. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1263.

Nach beendigter, unter starker Erwärmung vor sich gehender Reaction löst man das Ganze in Wasser, aus welcher Lösung sich die Verbindung schön krystallisirt ausscheidet und nun durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden kann. Toluylenurethan krystallisirt in blendend weifsen, seideartig glänzenden Nadeln (Schmelzp. 137⁰). Bei der Destillation für sich geht der gröfste Theil unverändert über, daneben spaltet sich aber unter Entwicklung des charakteristischen Geruches der Cyanate ein



anderer Theil in Toluylencyanat C_7H_6 und Alkohol. Mit Phos-



phorsäureanhydrid erhält man aus Toluylenurethan eine ölartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem furchtbaren, die Augen zu Thränen reizenden Geruch der Cyanate. Mit Aether in Berührung gebracht wird diese in kurzer Zeit fest und scheint demnach gleich vielen anderen Cyanaten einer Polymerisation zu unterliegen. *Toluylensulfoharnstoff* entsteht, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von schwefels. Toluylendiamin mit einer Lösung der entsprechenden Menge von Kaliumsulfocyanat in der Wärme vermischt. Man dampft nun auf dem Wasserbade ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, reinigt das Filtrat mit Thierkohle und erhält alsdann eine Krystallisation von grofsen durchsichtigen Prismen, die leicht löslich in Wasser sind und mit Eisenchlorid die Rhodanreaction geben. Es bildet sich also zunächst das *schwefelcyanwasserstoffsaure Toluylendiamin.* Dieses Salz verwandelt sich aber schon nach kurzer Zeit und zwar ohne jede Erwärmung von selbst in Toluylensulfoharnstoff, so dafs also hier die interessante Thatsache einer Wanderung der Atome im Molekül bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt. Der neugebildete Körper ist in kaltem und heifsem Wasser und auch in Aether ganz unlöslich, in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich, dagegen ziemlich leicht in heifsem Eisessig, woraus er durch Wasser als weifses Krystallpulver gefällt wird (Schmelzp. 218⁰).

N. Bibanow (1) stellte eine Reihe von Versuchen zur *Fuchsinbereitung* an behufs Vervollkommnung der Darstellung dieses Farbstoffes in nicht giftigem Zustand. Im Wesentlichen basirt Seine Methode auf einer Schmelze der Anilin-Toluidinchlorzinkdoppelsalze mit Anilinnitrat; bezüglich der Details sei auf die citirten Abhandlungen verwiesen.

Fuchsin stellte N. Bibanow (2) durch Zusammenschmelzen von Nitranilin (aus Acetanilid) und Anilintoluidin dar unter Zugrundelegung der Gleichung :



$$3\,C_6H_4(NO_2).NH_2 + 3\,C_7H_9N + C_6H_7N = 4\,C_{20}H_{19}N_3 + 3\,NH_3 + 6\,H_2O$$

(20 g Nitranilin, 40 g Pseudotoluidin und 5 g Anilin).

Der Farbstoff wurde in bekannter Weise aus der Schmelze extrahirt; Seide färbte sich damit hinreichend schön. Die Ausbeute an Fuchsin ist nicht gerade beträchtlich; die Bildung des Farbstoffes erscheint aber deshalb von Interesse, insofern sich die Formel des Nitranilins nur durch ein Minus von H_2O von der Formel des Anilinnitrats ($C_6H_5NH_2.HNO_3$) unterscheidet.

G. Vasca-Lanza (3) hat *Aethyljodid* mit *Tribenzylamin* im Salzwasserbade erhitzt und ein in Alkohol lösliches, bei 190° schmelzendes, krystallisirtes Jodür erhalten, welches mit Silberoxyd behandelt wieder in seine Componenten zerfällt.

Im Anschlufs an die Arbeiten von Schiff (4) über die Einwirkung der Aldehyde auf Amine und Amide berichtete G. Papasogli (5) über Aldehydderivate des Naphtylamins. Versetzt man eine überschüssige, schweflige Säure enthaltende warme wässerige Lösung von Naphtylaminsulfit (6) vorsichtig mit Benzaldehyd, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit baumförmig vereinigte Blättchen einer neuen Aldehydverbindung.

(1) Monit. scientif. [3] **4**, 923; Dingl. pol. J. **212**, 229. — (2) Monit. scientif. [3] **4**, 925. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 82 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1864, 412. — (5) Ann. Chem. Pharm. **171**, 137. — (6) Diese Verbindung (ein Polysulfit) entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in warmes (circa 50°) Naphtylamin suspendirt enthaltendes Wasser. Rosettenförmig vereinigte perlmutterglänzende Blätter. Verliert an der Luft getrocknet alle schweflige Säure, unter Zurücklassung völlig farblosen Naphtylamins.

Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Nach der Analyse ist die Verbindung ein *Naphtylaminbenzoyldisulfit* $C_{10}H_9N . SH_2O_3 . C_7H_6O$. Erwärmt verwandelt sich dasselbe unter Ausstofsung von Wasserdampf und schwefliger Säure in ein leicht schmelzbares Harz, welches, öfter in Aether gelöst und mit gewässertem Weingeist wieder daraus gefällt, schliefslich ein anscheinend krystallinisches hellgelbes Pulver von der Formel $N\begin{cases}C_7H_6\\C_{10}H_7\end{cases}$ liefert. Löslich in absolutem Alkohol; giebt keine Salze und kein Chloroplatinat. Aehnlich dem Benzaldehyd verhalten sich gegen Naphtylaminsulfit Cumin-, Anis-, Cinamyl- und Salicyl-Aldehyd; die betreffenden Derivate sind sämmtlich krystallisirt. Weniger angenehm und sicher wirken die Fettsäurealdehyde; die Endproducte sind in der Regel weiche, erst allmählich erhärtende Harze, vermengt mit grofsen Mengen amidartiger Körper. Die Verbindung $N\begin{cases}C_7H_{14}\\C_{10}H_7\end{cases}$ entsteht durch directe Einwirkung von Oenanthol auf eine Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether, wobei sich reichlich Wasser abscheidet.

P a u l W a g n e r (1) hat die A n d r e o n i - B i e d e r m a n n-sche Reaction, Ueberführung der Amidogruppe in die Hydroxylgruppe durch Kochen von Aminen mit Alkalien, auf isomere Nitramine ausgedehnt und gefunden, dafs hierbei ein ganz ungleiches Verhalten derselben stattfindet. Das vom Dinitronaphtalin abgeleitete *Nitronaphtylamin* entwickelt selbst beim längeren Kochen mit concentrirter Natronlauge nicht eine Spur von Ammoniak im Gegensatz zu dem durch Nitriren von Acetnaphtylamin erhaltenen, welches sich dadurch mit Leichtigkeit in Nitronaphtol überführen läfst (2). Ein gleiches gesetzmäfsiges Verhalten kommt den beiden isomeren Nitraniliden zu. *Nitracetanilid* sowie das daraus erhaltene *Nitranilin* geben mit concentrirter Natronlauge gekocht unter reichlicher Ammoniakent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 76; vgl. auch diesen Bericht S. 755. — (2) Jahresber. f. 1873, 441.

wicklung das bei 114° schmelzende Nitrophenol (Fritsche 110°), während das aus Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin damit auf keine Weise in das entsprechende isomere Nitrophenol umgewandelt werden konnte.

C. Liebermann und Aug. Dittler (1) haben gefunden, dafs beim Behandeln von Acetnaphtalin mit Salpetersäure in Eisessiglösung drei *isomere Nitroacetnaphtalide* gebildet werden; davon scheiden sich zwei, das α- und β-Nitroacetnaphtalid, nach der Reaction freiwillig ab, während das dritte, das γ-Nitroacetnaphtalid, in Lösung verbleibt. α- und β-Nitroacetnaphtalid sind durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren kaum von einander zu trennen; nur dann erreicht man eine wenigstens annähernde Scheidung beider, wenn man die durch langsames Krystallisiren erhaltenen Krystallanschüsse einem Schlämmprocefs unterwirft, wobei die derberen, citrongelben, säulenartigen Krystalle der β-Verbindung zurückbleiben. Die α-Verbindung tritt in helleren nadelförmigen Formen auf. Die derberen Krystalle sind aufserdem in Alkohol und Eisessig etwas schwerer löslich als die Nadeln; im Uebrigen gleichen sich beide Verbindungen ungemein. Beide Isomere besitzen den Schmelzp. 171°; beide gleichen sich auch darin, dafs sie mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung gekocht ein Nitronaphtylamin und mit Natronlauge anhaltend gekocht ein Nitrophenol liefern. Die beiden isomeren *Nitronaphtylamine* bilden orangegelbe Nadeln und sind einander sehr ähnlich. Die α-Verbindung bildet sich immer in vorwiegender Menge; sie schmilzt bei 191° und ist die schwerer lösliche Verbindung. Sie wurde schon früher von Liebermann und Dittler im Zustande vollkommenster Reinheit gewonnen (2). *β-Nitronaphtylamin* schmilzt bei ca. 158 bis 159°, doch konnte es nicht absolut frei von dem isomeren erhalten werden. *α-Nitronaphtol* krystallisirt in citrongelben haarförmigen Nadeln vom Schmelzp. 164°; scheidet sich am besten beim Erkalten seiner

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 240. — (2) Jahresber. f. 1873, 715.

mit Wasser bis zur Trübung versetzten kochenden alkoholischen Lösung aus. Das von Dusart aus Nitronaphtalin durch Natronkalk dargestellte Nitronaphtol ist mit α-Nitronaphtol identisch (Darmstädter und Nathan (1) geben den Schmelzp. zu niedrig an : 151 bis 152°). — *β-Nitronaphtol* ist in Alkohol viel schwerer löslich und krystallisirt in isolirten, viel dickeren Nadeln vom Schmelzp. 128°. Baryt- und Natronsalz sind in Wasser gleichfalls schwerer löslich als dieselben Salze der α-Verbindung. In diesen beiden Nitronaphtolen tritt die Isomerie am schärfsten zu Tage. Beide werden mit Sn und HCl in *Amidonaphtole* übergeführt. Salzs. Amidonaphtol krystallisirt in weiſsen Nadeln oder lang gestreckten Blättchen. Beim Erwärmen mit wässerigen Lösungen von Eisenchlorid und Brom erhält man daraus Naphtochinon. Chlorkalk giebt dieselbe Reaction im Zusammenhang mit der Bildung von Azonaphtolen (2). Leitet man durch in Salpetersäure suspendirtes salzs. α-Amidonaphtol salpetrige Säure, so geht fast Alles in Lösung und diese liefert mit Wasser gekocht fast quantitativ Naphtochinon. Alle diese Reactionen zeigen die Zusammengehörigkeit der α-Reihe mit dem Naphtochinon. Zur weiteren Sicherstellung dieser Thatsache führten Liebermann und Dittler noch die beiden isomeren *Dinitronaphtaline* von 167 resp. 214° Schmelzpunkt in salzsaure Naphtylendiamine über und kochten deren wässerige Lösung mit verdünnter Chromsäure. Es wurde keine Spur von Naphtochinon gebildet; ein indirecter Beweis also dafür, daſs sich in der That in dem früher von Ihnen (3) beschriebenen Naphtylendiamin die Amidgruppen in der gegenseitigen Stellung der Sauerstoffatome im Naphtochinon befinden. — Salzs. β-Amidonaphtol krystallisirt in weiſsen breiteren Blättchen; in Wasser und Salzsäure schwer löslich; giebt mit Bromwasser, Eisenchlorid und Chlorkalk kein Naphtochinon; salpetrige Säure verwandelt es groſsentheils in ein Harz, beim nachherigen Kochen

(1) Jahresber. f. 1870, 562. — (2) Jahresber. f. 1873, 726. — (3) Jahresber. f. 1873, 716.

mit Wasser entsteht auch kein Naphtochinon. — β-Nitronaphtylamin läfst sich nicht wie die α-Verbindung (1) durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachheriges Kochen mit Alkohol in das entsprechende isomere Nitronaphtalin überführen. Die Hauptmenge bleibt beim Einleiten von salpetriger Säure ungelöst und bildet aus Alkohol krystallisirbare hellgelbe, bei 199° schmelzende Nadeln einer Diazoverbindung von der muthmafslichen Formel $[C_{10}H_6(NO)_2]_2 . N_2 . O$, welche beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung β-Nitronaphtol liefert. — Das zu Anfang erwähnte *γ-Nitroacetnaphtalid* schmilzt bei 189° und krystallisirt in langen Nadeln. Es giebt genau dieselben Derivate wie die α-Verbindung. Da diese bei 189° schmelzende Verbindung kein in irgend einer Art verunreinigtes Nitronaphtylamin ist, sondern ein wirkliches Nitroacetnaphtalid vorstellt, was wiederholte Analysen bewiesen, so mufs die Lösung dieses augenblicklich nur durch Umlagerung erklärbaren Widerspruchs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

H. Hübner und P. Ebell (2) machten Mittheilungen über *Mononitrobenzonaphtylamide.* Benzoylnaphtylamid konnte durch einfaches Zusammenschmelzen von Naphtylamin und Benzoësäure nicht erhalten werden; es bildete sich aber rasch und sicher beim Erhitzen der Amidobase mit Benzoylchlorid (3). Benznaphtylamid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 156° schmelzenden Nadeln. Diefs Amid wurde in kleinen Mengen nitrirt (4) und die mit Wasser ausgefällte, gewaschene und völlig getrocknete Nitroverbindung mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, wobei sich ein Theil mit röthlich-gelber Farbe löste, während ein schwer löslicher hellgelber Rückstand ungelöst blieb. Diese beiden verschieden löslichen Theile für sich umkrystallisirt gaben schliefslich sicher zwei, vielleicht sogar drei

(1) Jahresber. f. 1873, 715. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1317. — (3) Jahresber. f. 1862, 356. — (4) Beim Nitriren einer kleinen Menge Benznaphtylamid unter Erwärmung entstand eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 252°. Der Analyse nach wahrscheinlich ein *Nitronaphtylamin*.

isomere Nitrobenzoylnaphtylamide. *α-Nitrobenzonaphtylamid* krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 224° schmelzenden Prismen. *β-Nitrobenzonaphtylamid* bildet nach mühsamer Reinigung Säulen von schön gelber Farbe und bedeutendem Glanz. Leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzp. 174 bis 176°. — α-Nitrobenzonaphtylamid giebt beim Amidiren mit Sn und HCl *α-Amidobenzonaphtylamid,* welches aus Alkohol in bei 186° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das salzs. Salz bildet feine farblose mikroskopische, schwer in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; das schwefels. Salz federartig vereinigte sehr kleine Krystalle; das salpeters. Salz scheidet sich in unansehnlichen, in Wasser wenig löslichen Krystallwarzen ab und das oxals. Salz besteht aus federartig vereinigten kleinen Krystallen, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. — Das salzs. Salz von *Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin* $C_{10}H_6N . NH . C_6H_5O$ entsteht direct beim Amidiren von β-Nitrobenzonaphtylamid mit Sn und HCl (unter Zusatz von Alkohol). Die freie Base ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und beim Erhitzen flüchtig. Sie bildet gelbe, bei 210° schmelzende Krystalle. Das salzs. Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen mikroskopischen Nadeln; das schwefels. Salz ist leichter löslich und wird in warzenförmigen Gebilden erhalten; das salpeters. Salz bildet lange gelbe Nadeln.

A. de Aguiar (1) hat das Verhalten und die Eigenschaften des α- und β-*Diamidonaphtalins* (von Ihm aus den correspondirenden Dinitroverbindungen durch Reduction mit Jodphosphor dargestellt) in sehr eingehender Weise beschrieben. Unter Verweisung auf die Originalabhandlung sei hier nur erwähnt, dafs bei der Einwirkung von Oxalsäure-Aethyläther auf β-Diamidonaphtalin *β-Aethylnaphtenoxamid* $C_{10}H_5(C_2H_5)\left\langle\begin{array}{l}NH\text{-}CO\\ \quad\quad\ \ |\\ NH\text{-}CO\end{array}\right.$ erzeugt wird; α-Diamidonaph-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 306.

talin verhält sich dieser Reaction gegenüber ganz anders. Ein recht ungleiches und verschiedenes Verhalten zeigen auch beide Naphtalinbasen gegen salpetrige Säure resp. salpetrigsaures Kali; die α-Base giebt damit unter allen Verhältnissen immer einen braunschwarzen, in Flocken sich absetzenden Körper, während die β-Base ihrerseits ein wohlcharakterisirtes, schön krystallisirendes *Diazodiamidonaphtalin* $C_{10}H_7N_3 = C_{10}H_6<{N \atop NH}>N$ liefert.

G. Schultz (1) sowie A. Osten (2) haben *Amidodiphenyl* C_6H_5-$C_6H_4(NH_2)$ dargestellt durch Reduction von Mononitrodiphenyl (3) mit Zinn und Salzsäure. Es bildet farblose, bei 49° schmelzende Blättchen, löst sich schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es scheint identisch zu sein mit dem von Hofmann (4) beschriebenen Xenylamin (Martylamin). Die folgenden Salze des Amidodiphenyls hat Osten untersucht. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_9(NH_2)$, HCl bildet kleine farblose Blättchen. Das *schwefels. Salz* $2 C_{12}H_9(NH_2), H_2SO_4$ krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, welche schwer in Wasser löslich sind. Das *salpeters. Salz* $C_{12}H_9(NH_2)$, HNO_3 bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich. Das *oxals. Salz* $2 C_{12}H_9(NH_2)$, $C_2H_2O_4$ krystallisirt in langen weifsen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *Platinchloriddoppelsalz* $2 C_{12}H_9(NH_2), PtCl_4 + 2 H_2O$ scheidet sich in gelben glänzenden Blättchen ab, die nach dem Trocknen graugelb sind. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heifsem. Das *Acetamidodiphenyl* $C_{12}H_9(NH . C_2H_3O)$ wird durch längeres Kochen von Amidodiphenyl mit Eisessig erhalten. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol lösen und bei 167° schmelzen. — Schultz hat ferner nach den Angaben Fittig's (5) durch Behandlung von Dinitrodiphenyl mit Schwe-

(1) Ann. Chem. 174, 212; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 52. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 171. — (3) Dieser Bericht S. 404. — (4) Jahresber. f. 1863, 344. — (5) Jahresber. f. 1862, 418.

felwasserstoff *Amidonitrodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2$ dargestellt. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 198°, während ihn Fittig zu 160° angiebt. Bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Wärme geht das Amidonitrodiphenyl in Benzidin über. Durch Kochen der Lösung in Eisessig mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure wird es zu Paranitrobenzoësäure (Schmelzp. 234 bis 235°) oxydirt. Bei Zersetzung des aus dem Nitroamidodiphenyl dargestellten Diazoperbromids mit Alkohol entsteht das bei 173° schmelzende Bromnitrodiphenyl (1), welches bei Oxydation mit Chromsäure Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liefert. Aus Vorstehendem ergiebt sich, daſs dieses Amidonitrodiphenyl als Paranitroparaamidodiphenyl zu betrachten ist. — Das *Isoamidonitrodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2$ entsteht bei Behandlung der mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Lösung von Isodinitrodiphenyl (2) mit Schwefelwasserstoff. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Alkohol in kurzen rothen, bei 97 bis 98° schmelzenden Prismen. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2$, HCl bildet lange weiſse Nadeln. Das aus dem Isoamidonitrodiphenyl durch Zersetzung des Perbromids der Diazoverbindung entstehende Bromnitrodiphenyl ist identisch mit dem aus Bromdiphenyl erhaltenen, bei 65° schmelzenden Nitroderivat (1). Es nimmt daher die Amidogruppe im Isoamidonitrodiphenyl die Parastellung ein. — Das aus Dinitrodiphenyl dargestellte *Diparaamidodiphenyl* erwies sich als identisch mit dem aus Hydrazobenzol erhaltenen *Benzidin* (3). Mit Oxydationsmitteln liefert das Diamidodiphenyl empfindliche Farbenreactionen. Von übermangans. Kalium wird es blau gefärbt; mit Chromsäure liefert es einen schwarzen, mit Chlor einen rothen Körper. In den letzteren werden auch die mit übermangans. Kalium oder mit Chromsäure entstandenen Producte übergeführt. Dieser rothe

(1) Dieser Bericht S. 406. — (2) Dieser Bericht S. 407. — (3) Jahresber. f. 1863, 424.

Körper besitzt das Ansehen des Eisenoxydhydrats, ist in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkohol löslich und liefert bei der Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure eine Säure.

Zur Ergänzung Seiner (1) früheren Versuche über die *Synthese* des *Carbazols* aus Diphenylamin bemerkt C. Gräbe (2), dafs sich schon beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin durch ein nicht stark rothglühendes Rohr Carbazol bildet. Die Reaction erstreckt sich jedoch nur auf einen Theil des Diphenylamins und verläuft sonst glatt in der Weise, dafs für jedes gebildete Molekül Carbazol entweder 1 Mol. Diphenylamin in Benzol und Anilin, oder für je 2 Carbazolmoleküle 1 Mol. Diphenylamin in Benzol und Ammoniak zerfällt.

Bei der Darstellung des *Safranins* verfährt man nach A. Ott (3) am besten, wenn man auf die Azoverbindungen, welche man durch Einleiten von salpetriger Säure in schweres toluidinhaltiges Anilin (Siedep. 198 bis 200°) erhält, ähnlich wie bei der Fuchsinbereitung, Arsensäure in Syrupform, nur bei niedrigerer Temperatur, einwirken läfst. Die erhaltene Schmelze wird hierauf mit kalkhaltigem Wasser ausgekocht, worin der violette Farbstoff unlöslich ist, filtrirt, etwas übersättigt mit Salzsäure und zur Krystallisation verdampft. Bezüglich der bei der Darstellung des Farbstoffes zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln sei auf die citirten Quellen verwiesen.

Safranin (s. oben), welches neuerdings seiner gröfseren Wohlfeilheit und Echtheit wegen häufig dem Carthamin (Saflorroth) vorgezogen wird, gewinnt man nach R. Böttger (4) leicht chemisch rein durch Behandlung des Handelsproductes mit absolutem Alkohol. Es bildet alsdann ein mit grünlichem Flächenschimmer metallisch glänzendes Pulver von aufserordentlich tingirender Eigenschaft. Eine in ihrer Art einzig schöne Farbenwandlung läfst sich wie folgt hervorrufen. Man überschütte einige Partikel des Farbstoffes in einer Porcellan-

(1) Jahresber. f. 1872, 655. — (2) Ann. Chem. **174**, 180. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 1068; Dingl. pol. J. **214**, 425. — (4) N. Rep. Pharm. **23**, 181.

schale mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Umrühren mit einem Glasstäbchen; momentan tritt das prachtvollste Blau hervor; setzt man ein oder zwei Tropfen Wasser hinzu, so entsteht ein brillantes Smaragdgrün; bei fortgesetztem abwechselnd tropfenweisem Zusetzen von Schwefelsäure und Wasser entstehen fast sämmtliche Spectralfarben in seltener Pracht.

W. Skey (1) beschreibt die Bildung einer Anzahl von *Doppelsalzen der Anilinbasen und des Indigo mit Metallsalzen*. Diese Arbeit schliefst sich einer gleichzeitigen Untersuchung der Doppelschwefelcyanide (2) von Fe und Hg, Fe und Au, Hg und Co (Au, Mo) an. Gleichzeitig damit stellte Skey ein in Wasser sehr unlösliches Schwefelcyanplatinanilinsalz dar. Aehnliche Doppelsalze mit Pt und Hg erhält man auch von Mauveïn, Rosanilin u. s. w. — Desgleichen verbindet sich Indigo mit Schwefelcyanplatin(-quecksilber). — Verwiesen sei noch auf die Bildung von Verbindungen der Anilinphosphate mit den Phosphaten der alkalischen Erden, des Eisens und der Thonerde, ferner der Oxalate der Anilinbasen mit den alkalischen Erden u. s. w., sowie auf eine Reihe Doppelsulfide von Anilinbasen mit Metallen.

Chrysenin, eine neue Base, erhält man nach T. L. Phipson (3) durch Behandlung von rohem Chrysen mit verdünnter Salzsäure. Setzt man die Lösung des schwefels. Salzes einige Wochen der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so setzt sich ein dunkel gefärbter Niederschlag zu Boden, die Flüssigkeit fluorescirt nicht mehr und NH_3 fällt nun reines Chrysenin (Analysen davon fehlen) in gelben Flocken von scharfem, bitterem Geschmack.

Nach H. Salkowski (4) bildet das *Paraanisidin* $C_6H_4(OCH_3)(NH_2)$ (5), welches man aus dem Methyläther des bei 114° schmelzenden Nitrophenols durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält, grofse rhombische Tafeln, die sich an der

(1) Chem. News **30**, 33. — (2) Dieser Bericht S. 300. — (3) Chem. News **30**, 69. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1009. — (5) Jahresber. f. 1867, 619.

Luft bald bräunen und einen honigartigen Geruch besitzen. Durch Destillation kann es leicht rein erhalten werden. Es erstarrt bei 51 bis 52°, siedet bei 245 bis 246° (Faden ganz im Dampf) und ist mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Die durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefels. oder salpeters. Salzes mit wenig Wasser bereiteten Diazoverbindungen sind sehr beständig. Sie können nicht durch Alkohol und Aether in fester Form abgeschieden werden, aber durch Eindampfen der wässerigen Lösung in gelinder Wärme, Abpressen und Abwaschen mit Aetheralkohol erhält man das *schwefels. Diazoanisol* $C_6H_4(OCH_3)N_2(SO_4H)$ und das *salpeters. Diazoanisol* $C_6H_4(OCH_3)N_2(NO_3)$ rein in farblosen breiten flachen Nadeln, welche sich bei längerer Aufbewahrung schwach bräunen; nur das salpeters. Salz explodirt durch Schlag. Bei Zersetzung durch Wasser liefern sie Hydrochinon (1). — Salkowski hat ferner das Paraanisidin in *Anissäure* übergeführt. Das Paraanisidin verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff sehr leicht beim Zusammenreiben, indem zuerst eine flüssige Masse entsteht, die plötzlich fest wird. Die Addition in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auszuführen ist weniger vortheilhaft, da dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung vorwiegend *Anisolsulfoharnstoff* $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CS$ entsteht, dessen Bildung sich auch bei dem ersteren Verfahren nicht ganz vermeiden läfst. Er scheidet sich beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit alkoholischer Jodlösung, von der jedoch bis zum Auftreten von freiem Jod nicht annähernd die theoretische Menge verbraucht wird, neben Schwefel aus. Von diesem wird er durch Schwefelkohlenstoff getrennt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine seideglänzende, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Blättchen, die bei etwa 185° schmelzen. Aus der von dem ausgeschiedenen Schwefel und Anisolsulfoharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein dunkel gefärbtes

(1) Dieser Bericht S. 470.

jodhaltiges, für sich nicht unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtiges Oel aus. Beim Einleiten von Wasserdampf in das auf 170 bis 180° erhitzte Oel erhielt Salkowski eine kleine Menge einer gelben, bei etwa 270° siedenden, senfölartig riechenden Flüssigkeit, die den von der Formel $C_6H_4(OCH_3)NCS$ verlangten Schwefelgehalt besafs; der gröfste Theil blieb als dunkles Harz zurück. Beim Erhitzen des rohen Oels mit Kupferpulver auf 200° entstand eine geringe Menge eines Nitrils, das selbst bei nochmaliger Rectification über Kupferpulver nicht schwefelfrei erhalten werden konnte und bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure lieferte, die sich durch den Schmelzp. 176 bis 177° als *Anissäure* erwies.

H. Morse (1) hat *Benzoylamidophenole* dargestellt. Flüchtiges Nitrophenol (Schmelzp. 45°) giebt nach dem Amidiren mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf 150° erwärmt die Verbindung $C_6H_4.OH.NH.CO.C_6H_5$ (Schmelzp. 103°). Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, oft röthlichen Tafeln oder Säulen, die, besonders beim Erwärmen, einen sehr angenehmen Geruch zeigen. Mit rauchender Salpetersäure entsteht eine dinitrirte Verbindung in dünnen strohgelben, in Alkohol wenig löslichen Nadeln (Schmelzp. 173°). Nach dem Amidiren mit Sn und HCl erhält man daraus das in Blättern anschiefsende salzs. Salz einer Base, aus deren wässeriger Lösung die freie Base selbst auf Zusatz von Ammoniak in lichtunbeständigen Nadeln herausfällt. Das nicht flüchtige Nitrophenol (Schmelzp. 114°) giebt amidirt, benzoylirt und dann nitrirt einen bei 139° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Körper.

P. Wagner (2) hat durch Behandlung von Mononitrokresol (3) aus Paratoluidin mit Zinn und Salzsäure *Amidokresol (Oxytoluidin)* $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)$ dargestellt. Wegen der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1319. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1270. — (3) Dieser Bericht S. 755.

Leichtflüchtigkeit des Nitrokresols verwendet man bei der Darstellung zweckmäſsig einen Rückfluſskühler. Das aus dem salzs. Salz durch Ammoniak abgeschiedene Amidokresol krystallisirt in weiſsen perlmutterglänzenden Schuppen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung im Vacuum scheidet es sich in groſsen, in Folge beginnender Zersetzung röthlich gefärbten Krystallen aus, die nach Messungen von C. Hintze dem rhombischen System angehören. Axenverhältniſs : a (Brachyd.) : b (Makrod.) : c = 0·9536 : 1 : 1·6939. Comb. : P . 0P. Es ist der Winkel von P : P an der makrodig. Polkante = 95°50′, an der brachyd. Polkante = 100°33′, an der Mittelkante = 135°40′; P : 0P = 112°10′. Die Krystalle sind tafelförmig, die Flächen glänzend, aber sehr uneben. Die optische Axenebene ist das Makropinakoïd, die erste Mittellinie die Verticale, der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth = 44°24′, für gelb = 44°46′, für grün = 45°35′. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und positiv. Das *salzs. Salz* $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)$, HCl krystallisirt in langen weiſsen Nadeln, zersetzt sich in Berührung mit Luft sehr leicht (1), ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Eine Platinchloridverbindung konnte daraus nicht erhalten werden. Uebergieſst man salzs. Amidokresol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so entsteht eine auch in Aetheralkohol leicht lösliche Diazokresolverbindung. Versetzt man die Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein dem Platinsalmiak ähnlicher Niederschlag von *salzs. Diazokresolplatinchlorid* $(C_7H_6ON_2, HCl)_2$, $PtCl_4$ aus. Dieses ist in Wasser ziemlich schwer löslich und liefert bei trockener Destillation ein *Chlorkresol*.

(1) Das Eindampfen der Lösung geschieht daher zweckmäſsig in einem Strome von Schwefelwasserstoff.

Diazo- und Azoverbindungen.

Von E. Erlenmeyer (1) liegt eine Notiz über die relative *Constitution der Diazoverbindungen* vor und zwar als ein Beitrag zu einer weiteren Ausführung und Unterstützung des bezüglich dieser Frage zuerst von Strecker (2) ausgesprochenen Grundgedankens.

Im Anschluſs an eine schon früher gemachte Beobachtung (3), daſs die *Diazoverbindungen einiger substituirter Toluole beim Zersetzen mit Wasser* nicht Oxytoluole liefern, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe, hat E. Wroblevsky (4) festes Dibromanilin (durch Einwirkung vom Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid erhalten) in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese mit Wasser behandelt. Hierbei entsteht Dibrombenzol, identisch mit dem von Meyer und Stüber (5) beschriebenen, aber keine Spur von Phenol. Das Dibromanilin aus dem festen Dibrombenzol giebt unter gleichen Verhältnissen nur Phenol, das sich nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Wroblevsky hat diesen Körper noch nicht völlig rein erhalten können. — Diazoirtes gechlortes Paratoluidin liefert mit Wasser Metachlortoluol, das beim Oxydiren eine bei 153° schmelzende Säure giebt; Nitrometachlortoluol siedet bei 249° (spec. Gew. 20° = 1·300), krystallisirt selbst bei — 20° nicht und scheint ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen zu sein. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gechlortes Toluidin verlief die Reaction zufälligerweise ziemlich stürmisch und daher erhielt Wroblevsky auſser Chlortoluol eine geringe Menge eines gut krystallisirenden, bei 82·5° schmelzenden, sehr stickstoffreichen Körpers. Seine Zusammensetzung ist noch nicht aufgeklärt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1110. — (2) Jahresber. f. 1871, 721. — (3) Ann. Chem. Pharm. 168, 158. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1061. — (5) Jahresber. f. 1872, 360.

W. Michler (1) hat Seine Untersuchung der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf gewöhnliche Dinitrobenzoësäure entstehenden *Diazoxybenzoësäure* (2) fortgeführt. Alle schon früher mitgetheilten Eigenschaften derselben : tief schwarzbraune Farbe, gänzlicher Mangel an Krystallisationsfähigkeit der freien Säure sowohl wie ihrer Salze und totale Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (desgleichen Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol) konnten wiederholt bestätigt werden. Die aus einer Verbrennung der freien Säure berechnete Formel stimmte mit der früher aus der Analyse des Ag-, Zn- und Ba-Salzes abgeleiteten überein. Durch Kochen mit Natriumamalgam in alkalischer und auch in essigsaurer Lösung, desgleichen durch Schwefelammonium und ähnliche Reductionsmittel wird die Diazoxybenzoësäure nicht merklich weiter verändert; Sn und HCl aber reduciren sie. *Mononitrodiazoxybenzoësäure* bildet sich beim Eintragen der Diazoxybenzoësäure in rauchende Salpetersäure und Digeriren auf dem Wasserbade; amorphe rothbraune, dem Eisenoxydhydrat ähnliche Flocken, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löslich; ihre Metallsalze bilden schwarze amorphe Niederschläge. Das zur Analyse verwandte Ag-Salz wurde durch fractionirte Fällung gereinigt. Bemerkenswerth bleibt noch, dafs die freie Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure nicht reducirt werden kann. Diazoxybenzoësäure geht beim Kochen mit Sn und HCl in die Griefs'sche Diamidobenzoësäure über. Die Diazoxybenzoësäure bildet also nicht nur nach der Formel, sondern auch nach chemischen Reactionen ein Mittelglied zwischen Dinitro- und Diamidobenzoësäure :





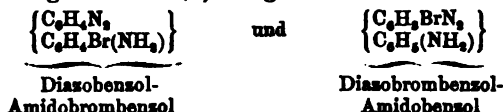


Isodiazoxybenzoësäure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die bei 179° schmelzende Dinitrobenzoësäure (durch

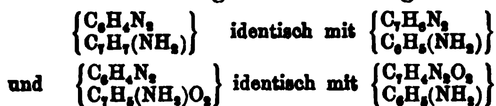
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 420. — (2) Daselbst 1873, 746.

Oxydation des Dinitrotoluols erhalten). In allen ihren äußeren Eigenschaften zeigt sie gänzliche Uebereinstimmung mit ihrer Isomeren, dagegen ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen Sn und HCl; während Diazoxybenzoësäure davon leicht zu Diamidobenzoësäure reducirt wird, wirkt Sn und HCl auf die Isoazoxybenzoësäure selbst beim andauernden Kochen gar nicht ein. — Versuche von Michler, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzol und Dinitrotoluol reine, zur Analyse geeignete Verbindungen zu isoliren, sind bislang ohne den erwünschten Erfolg geblieben.

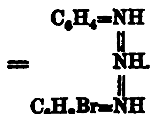
Peter Griefs (1) machte Mittheilungen über die *Constitution der Diazoamidoverbindungen.* Danach sind die von Ihm schon vor längerer Zeit (2) dargestellten zwei Verbindungen :



identisch. Das Gleiche gilt von den folgenden Verbindungen :



Als Typus der rationellen Formeln, nach denen sich Griefs die Diazoamidoverbindungen constituirt denkt, wollen wir hier das Schema der dem Diazobenzolamidobrombenzol angewiesenen Structurformel wiedergeben :



Nach Schichuzky (3) gehen *Amidoverbindungen* beim Erwärmen mit *Bleioxyd* in *Azoverbindungen* über. Anilin, Paratoluidin und Naphtylamin wurden nach dieser neuen Methode in die entsprechenden Azoverbindungen übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1618. — (2) Jahresber. f. 1864, 432. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1454 (Corresp.).

M. T. Lecco (1) hat durch anhaltendes Erhitzen von *Azodinaphtyldiamin* (2) mit salzs. Paratoluidin unter Abspaltung von Salmiak einen dem *Magdalaroth analogen Farbstoff* von der Formel : $C_{27}H_{21}N_3$ erhalten. Das salzs. Salz dieser Base aus Alkohol umkrystallisirt bildet kleine Nadeln mit metallisch grünem Reflex. Die alkoholische Lösung zeigt die nämliche Fluorescenzerscheinung wie das Magdalaroth selbt.

A. Borodin und P. Golubeff (3) berichteten, daſs sich bei der Behandlung des *azobenzoës. Silbers mit Aethyljodid* zwei Verbindungen bilden. Die eine ist eine Säure von der Formel : $C_{14}H_8(C_2H_5)_2N_2O_4$; diese Säure krystallisirt in weiſsen Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die zweite daneben entstehende Verbindung krystallisirt in unregelmäſsigen Krystallen, die bei 74 bis 76° schmelzen. Sie ist verschieden von dem Strecker'schen Aether der Azobenzoësäure. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge liefert sowohl die obige Säure, als auch die bei 74 bis 76° schmelzende Verbindung dieselbe Säure : $C_{14}H_9(C_2H_5)N_2O_4$.

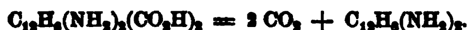
Golubew (4) hat *Dinitroazobenzoësäure* $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$ durch Kochen von frisch gefällter Azobenzoësäure (aus gewöhnlicher Nitrobenzoësäure) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52 erhalten. Sie ist krystallisirbar, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem und in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich unter Verpuffung. Auch ihre Salze verpuffen. Die der Alkalien sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Salze des *Baryums, Calciums* und *Cadmiums* sind krystallinische Niederschläge. Der *Aethyläther* $C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ ist ein fester krystallinischer Körper.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1290. — (2) Lecco erwähnt hier einer Reihe von Vorsichtsmaſsregeln, deren Beobachtung zur Gewinnung geeigneter Mengen von Diazoamidonaphtalin erforderlich ist. Auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Azodinaphtyldiamins nicht bei 185° (Perkin), sondern bei 173 bis 175°. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1651 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 487 (Corresp.).

P. Griefs (1) hat durch Reduction der *Azoxybenzoësäure* aus gewöhnlicher (Meta-)Nitrobenzoësäure (2) eine Säure erhalten, welche zu der Hydrazobenzoësäure Strecker's (3) in derselben Beziehung steht wie das Benzidin zum Hydrazobenzol und daher als *Metadiamidodiphensäure* zu bezeichnen ist. Die Metazoxybenzoësäure wird von Zinn und Salzsäure nur bei anhaltendem Kochen reducirt; die entstandene, auf dem gewöhnlichen Wege isolirte Amidosäure wird durch Ausziehen mit heifsem Wasser von gleichzeitig gebildeter Amidobenzoësäure befreit und durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Abscheiden aus der durch Kohle entfärbten Lösung mittelst Ammoniak und Essigsäure gereinigt. Sie bildet kurze weifse Nadeln, die selbst in kochendem Wasser und Alkohol sehr schwer und in Aether fast gar nicht löslich sind, lufttrocken der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$ entsprechen und das Wasser bei 150° verlieren. Das *Silbersalz* $C_{14}H_{10}N_2O_4Ag + H_2O$ (?) fällt als weifser, anfangs amorpher Niederschlag, der sich bald in sternförmig gruppirte Blättchen verwandelt, beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat aus. Es wird erst bei 150° wasserfrei. Die *Salzsäureverbindung* $C_{14}H_{12}N_2O_4$, 2 HCl bildet weifse Säulen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem und besonders in Salzsäure. Mit *Platinchlorid* giebt dieselbe das schwerlösliche *Doppelsalz* $C_{14}H_{12}N_2O_4$, 2 HCl, $PtCl_4 + 2 H_2O$, welches in rhombischen Tafeln oder Prismen, bei schneller Ausscheidung in gelben Warzen krystallisirt und schon bei 105° wasserfrei wird. Dieselbe Säure entsteht auch beim Kochen der isomeren *Hydrazobenzoësäure* mit Salzsäure, wonach die Angabe Strecker's, diese zerfalle hierbei in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure, zu berichtigen ist (dasselbe gilt wahrscheinlich von der entsprechenden Angabe von Reichenbach und Beilstein (4) für die Hydrazodracylsäure). Das Baryumsalz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1609. — (2) Jahresber. f. 1864, 352. — (3) Jahresber. f. 1868, 346. — (4) Jahresber. f. 1864, 344.

der Metadiamidodiphensäure zerfällt bei der Destillation mit Aetzbaryt in Kohlensäure und *Benzidin* :



$$C_{12}H_6(NH_2)_2(CO_2H)_2 = 2\,CO_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2.$$

Die Säure selbst erleidet bei etwa 170° eine noch nicht näher untersuchte Veränderung, indem sie amorph und ganz unlöslich wird, jedoch noch den Charakter einer Amidosäure behält. — Aus der *Orthonitrobenzoësäure* erhielt Griefs auf demselben Wege eine *Orthazoxybenzoësäure* in kleinen weifsen rhombischen Prismen, die sich ziemlich leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether und kochendem Wasser lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Schwärzung und Zersetzung. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_8N_2O_5Ba + H_2O$ krystallisirt in weifsen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen spiefsigen Krystallen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird diese Säure zunächst in *Orthazobenzoësäure* und dann in *Orthohydrazobenzoësäure* übergeführt. Letztere wird aus der so erhaltenen Lösung durch Essigsäure als weifser Niederschlag ausgeschieden und krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen länglichen Blättchen oder mikroskopischen Prismen. Sie ist im trockenen Zustande beständig, verwandelt sich aber im feuchten (schneller durch salpetrige Säure) wieder in Orthazobenzoësäure. Sie verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Letztere Eigenschaft erlangt sie jedoch beim Kochen mit Salzsäure und die Verbindung des salzs. Salzes mit Platinchlorid, welche unlösliche hellgelbe Nadeln bildet, ist besonders charakteristisch. Die neue Säure wird aus dem salzs. Salz durch Ammoniak und Essigsäure in feinen zeisiggrünen, in kochendem Alkohol und Aether wenig löslichen Nadeln abgeschieden. Sie wurde noch nicht analysirt, ist aber wahrscheinlich *Orthodiamidodiphensäure*.

Nitrile.

H. Schiff (1) veröffentlichte eine übersichtliche, nach einem einheitlichen Princip geordnete Zusammenstellung der *atomisti-*

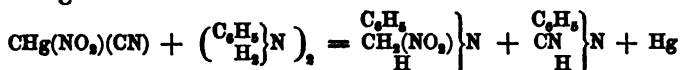
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1642.

schen Formeln der normalen Nitrile, betreffs welcher wir hier auf die citirte Abhandlung verweisen wollen.

A. Steiner (1) hat *Anilin auf Knallquecksilber* einwirken lassen. Uebergiefst man lufttrockenes Knallquecksilber mit Anilin, so ist anfangs keine Einwirkung wahrzunehmen. Allmählich tritt aber diese ein und nimmt schliefslich derartig an Heftigkeit zu, dafs der gröfste Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäfse geschleudert wird. Der Rückstand besteht aus Kohle und metallischem Quecksilber. Bei Anwendung gröfserer Mengen Knallquecksilbers kann sogar Entzündung der Masse erfolgen. Man mäfsigt die Reaction leicht durch Verarbeitung von 100 g feuchtem, jedoch abgeprefstem Knallquecksilber und 100 g. Anilin (1 Mol. Salz, 3 Mol. Anilin), letzteres verdünnt mit dem gleichen Volum Alkohol. Erst nach ca. $^1/_2$ Stunde tritt Erwärmung ein; man stellt nun in kaltes Wasser und schüttelt öfters um; sobald die Masse wieder kalt geworden, ist die Reaction beendet. Rechtzeitige und sorgfältige Abkühlung bleibt Hauptbedingung zum mäfsigen Verlauf und guten Gelingen der Reaction. Das Reactionsproduct, Quecksilber und eine dem amorphen Phosphor sehr ähnliche Masse, wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak behandelt, um gelöstes Quecksilber abzuscheiden, abermals mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation verdampft. Die sich ausscheidenden schönen Nadeln können mit Thierkohle entfärbt werden. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich; leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in Aether; neutral; Schmelzpunkt 149°; verbrennt auf Platinblech erhitzt mit hellleuchtender Flamme; giebt mit Chlorkalk in Wasser suspendirt lebhafte Anilinreaction und Geruch nach Chlorpikrin. Nach der Analyse besitzt sie die Formel : $C_7H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2(NO_2)\\H\end{matrix}\right\}N$ = Anilin, in welchem ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Nitro-

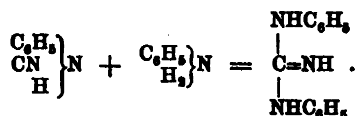
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1244.

methyl substituirt ist. — Aus den ursprünglichen salzs. Mutterlaugen dieses Körpers, sowie aus dem mit Ammoniak gefällten Quecksilberniederschlage liefs sich noch eine zweite Verbindung isoliren, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des *Diphenylguanidins* besafs. — Nimmt man mit Kekulé an, dafs Knallsäure Mononitroacetonitril (Nitrocyanmethyl) ist, so erklärt sich ihre Einwirkung auf Anilin sehr einfach im Sinne folgender Gleichungen :



$$CHg(NO_2)(CN) + \left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\Big\} N\right)_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2(NO_2)\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\} N + Hg$$

und



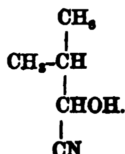
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \begin{matrix}NHC_6H_5\\|\\C{=}NH\\|\\NHC_6H_5\end{matrix} .$$

L. Henry (1) hat schon im vorigen Jahre das *Nitril der Aethylglycolsäure* beschrieben, welches Er durch Einwirkung in der Wärme von Phosphorsäureanhydrid auf Aethylglycolsäureamid erhielt und das auch aus dem letzteren mittelst Phosphorpentachlorid gewonnen werden kann. Das Aethylglycolsäurenitril $CH_2(O . C_2H_5)$-CN ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, von 0·918 spec. Gew. bei 6°, welche nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether und wässeriger Salzsäure löslich ist. Es besitzt den Siedepunkt 134 bis 135° bei 750 mm Druck und verbindet sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure zu einem festen krystallinischen Körper, welcher in wasserfreiem Aether unlöslich ist und sich mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt.

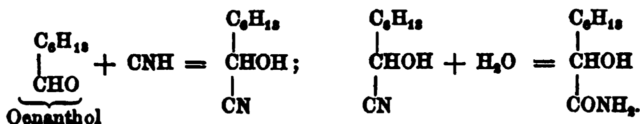
Durch Vereinigung von Blausäure mit Amylaldehyd (aus Gährungsalkohol) erhielten E. Erlenmeyer und O. Sigel (2) ein wahres *Leucinsäurenitril*, das sich sehr wesentlich von dem von Bopp (3) entdeckten sogenannten Leucinsäurenitril unterscheidet. Es ist ein farbloses, eigenartig riechendes Oel, leichter als

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 259. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1109. — (3) Jahresber. f. 1849, 499.

Wasser und darin etwas löslich; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. Spaltet sich beim Versuch, es zu destilliren, in seine Componenten. An Wasser giebt es keine Blausäure ab, wohl aber an Kalilauge und an Sodalösung. Rauchende Salzsäure zerlegt es glatt in Salmiak und Leucinsäure. Seine Constitution ist :



E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) machten Mittheilungen über das Nitril und das Amid der Hydroxycaprylsäure und das Amid der Amidocaprylsäure (2). Das *Hydroxycaprylsäurenitril* ist leicht rein zu erhalten als eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig löslich in Wasser, schwimmt darauf. Mit rauchender Salzsäure entsteht daraus *Hydroxycaprylsäureamid*. Weifse atlasglänzende Blättchen, die bei 150° schmelzen, in Wasser sehr wenig, leichter löslich in Alkohol und Aether sind. Die Bildung des Nitrils und des Amids vollzieht sich nach folgenden Gleichungen :



Das Nitril der Amidocaprylsäure konnte noch nicht im Zustand vollkommener Reinheit gewonnen werden. Rohes Amidocaprylsäurenitril bildet bei der Behandlung mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach einen Krystallbrei, der beim Uebergiefsen mit Ammoniak zum gröfseren Theil in Lösung geht. Aether zieht aus der filtrirten Lösung eine starke Base aus. Beim Ein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1108. — (2) Dieser Bericht weiter unten.

leiten von Kohlensäure in deren wässerige Lösung scheiden sich in Wasser schwer lösliche Krystalle aus, welche *das orthokohlensaure Salz des Amidocaprylsäureamids* zu sein scheinen, wenigstens sprechen dafür die analytischen Daten. Das krystallisirende salzs. Salz giebt kein Platindoppelsalz.

Nach F. v. Dechend (1) erhält man *Selenbenzamid* C_6H_5-CSe-NH_2 beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine alkoholische, schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril. Das Selenbenzamid krystallisirt aus Aether in langen glänzend-goldgelben Nadeln. Durch Kochen mit Jod wird der Verbindung Selen entzogen, wodurch ein in Alkohol leicht löslicher Körper entsteht, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $(C_6H_5 . CN)_2Se$ zukommen dürfte.

A. Fricke (2) hat Meta- und Paraamidobenzonitril dargestellt und untersucht. Metanitrobenzoylchlorür wurde durch successive Behandlung mit Ammoniak (Metanitrobenzamid) und Phosphorsäureanhydrid in Metanitrobenzonitril übergeführt. Diefs Nitril gleicht in allen seinen Eigenschaften dem schon bekannten Nitrobenzonitril. Mit Zinn und Eisessig entsteht daraus das Metaamidobenzonitril in langen, bei 52 bis 53° schmelzenden Nadeln. Diese Base wurde schon früher von Griefs (3) aus Amidobenzoësäure und Cyan und von Hofmann (4) vom Benzonitril aus erhalten. — *Paranitrobenzonitril*, entsprechend der Metaverbindung dargestellt, ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. Es krystallisirt in bei 147° schmelzenden glänzenden Blättern. *Paraamidobenzonitril* bildet sich bei der Reduction der vorigen Verbindung mit Zinn und Eisessig. Die freie Base krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 110°, welche in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich sind. Das salzs. Salz bildet kleine Nadeln, das salpeters. gelbe Blätter und das schwefels. kleine farblose Nadeln. — Phosphorchlorid wirkte

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1273. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1321. — (3) Jahresber. f. 1868, 710. — (4) Jahresber. f. 1860, 352; f. 1868, 712.

auf Orthonitrobenzoësäure so heftig ein, daſs vollständige Verkohlung der Säure eintrat, so daſs der Versuch zur Gewinnung eines Orthonitrobenzonitrils unter anderen Verhältnissen wiederholt werden muſs.

A. W. Hofmann (1) hat das ätherische *Oel von Tropaeolum majus* (Kapuzinerkresse, der Familie der Tropäolaceen angehörig) einer näheren Untersuchung unterworfen. Die Herstellung des Rohmaterials geschah durch Destillation der Pflanze (Kraut, Blätter und unreifer Samen) mit Wasserdampf, Ausschütteln des Destillats mit Benzol und Abdampfung des letzteren. Das zurückbleibende Oel wurde fractionirt und erwies sich hierbei als ein Gemenge verschiedener Substanzen. Nach einigem Fractioniren geht constant bei 226° (231·9° corr.) die bei Weitem gröſsere Menge des Tropäolumöls über als farblose, das Licht stark brechende aromatische Flüssigkeit (Vol.-Gew. bei 18° = 1·0146). Mit Natrium erhitzt entwickelt sie reichlich Cyan, mit Kali behandelt Ströme von Ammoniak. Durch Analyse und chemisches Verhalten wurde dieses Oel als das *Nitril der α-Toluylsäure* erkannt, identisch mit der von Cannizzaro (2) durch Kochen von Benzoylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltenen Verbindung. Durch Behandlung des Tropäolumöles mit alkoholischem Kali u. s. w. stellte Hofmann daraus die breiten, bei 76° schmelzenden Blätter der reinen α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) dar.

A. W. Hofmann (3) hat weiter die *chemische Natur des ätherischen Oels der gewöhnlichen Kresse* erforscht (Gartenkresse im Gegensatz zu Brunnenkresse), Lepidium sativum, welche wie die Brunnenkresse der Familie der Cruciferen angehört. Die Pflanzen wurden in der Trommsdorff'schen Fabrik in Erfurt (4) unmittelbar nach dem vollständigen Ab-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 518; Berl. Acad. Ber. 1874, 317; Monit. scientif. [3] 4, 570. — (2) Jahresber. f. 1855, 622. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1293. — (4) Das von Hofmann verarbeitete Material

blühen in einem Holzbottich, dem ein Metallhelm aufsafs, mit Wasserdampf destillirt. Da dem Destillat keine Oelschicht aufschwamm, so mufste es mit Benzol ausgeschüttelt werden. 73 Kilo der Pflanze lieferten 84 g nahezu reines Oel. Der Geruch des Lepidiumöls erinnerte lebhaft an den des Tropäolumöls. Drei Viertheile des rohen Oels siedeten bei 226·5° und erwiesen sich nach genauerer Prüfung als reines α-Toluylsäurenitril. Somit ist also das ätherische Oel von Lepidium sativum identisch mit Tropäolumöl. Bemerkt sei noch, dafs sich die Phenylessigsäure auch mit Leichtigkeit durch kurzes Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 200° isoliren liefs.

A. W. Hofmann (1) hat auch das ätherische Oel von Nasturtium officinale (gewöhnliche Brunnenkresse, zur Familie der Cruciferen gehörend) untersucht. Das Rohöl mufste hier, da es sich auch nach Zusatz von Kochsalz und Glaubersalz aus dem Destillationswasser nicht abschied, daraus mit den flüchtigsten Theilen des sogenannten Petroleumäthers ausgeschüttelt und sodann zur möglichst vollständigen Verjagung des letzteren schliefslich in einem Paraffinbade bis auf 140° erhitzt werden. Der Siedepunkt der durch fractionirte Destillation erhaltenen Flüssigkeit lag bei 253·5° (261° corr.); Vol.-Gew. bei 18° = 1·0014. Analyse und chemisches Verhalten ergaben, dafs diese Flüssigkeit das *Nitril der Phenylpropionsäure* war. Durch Schmelzen des Nitrils mit Kali, Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether wurde die freie Phenylpropionsäure in langen, bei 47° schmelzenden Nadeln isolirt. — Schliefslich erörtert Hofmann die auf den Geruch der gewöhnlichen Brunnenkresse, sowie den der Kapuzinerkresse sich stützende Vermuthung, ob nicht etwa ursprünglich aromatische Senföle in den Pflanzen vorhanden waren, die erst im Laufe ihrer Verarbeitung durch Entschwefelung in Nitrile übergingen.

an Tropäolum- und Nasturtiumöl war ebenfalls von Trommsdorff bereitet. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 520; Berl. Acad. Ber. 1874, 820; Monit. scientif. [3] 4, 571.

Oscar Doebner (1) hat die *Cyanderivate des Diphenyls* untersucht. Das Diphenyl wurde nach der Methode von Berthelot durch Leiten von Benzoldämpfen durch eine stark glühende, mit Bimssteinstücken gefüllte eiserne Röhre gewonnen. Die Darstellung des *Monocyandiphenyls* geschah von der reinen Diphenylmonosulfosäure aus, deren scharf getrocknetes Kaliumsalz man mit überschüssigem Cyankalium innig gemengt in einem langsamen, wasserfreien CO_2-Strome in Glasröhren vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. Das im vorderen Theil der Röhre sich ansammelnde Monocyandiphenyl krystallisirt aus Alkohol in farblosen harten compacten Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 84 bis 85° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. — Das *Dicyandiphenyl* stellt man analog der Monoverbindung aus der Disulfosäure dar (die Reaction verläuft nicht so glatt, wie bei der Monocyanverbindung). Das Dicyandiphenyl ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in dünnen farblosen, verästelten Nadeln. Es schmilzt bei 234° und sublimirt ohne Zersetzung in glänzenden sägeförmigen Blättchen.

Cyanamid und Verwandtes.

J. Volhard (2) giebt ein sehr einfaches Verfahren der Darstellung von *Cyanamid aus Sulfoharnstoff* an. Hierzu braucht man nur die wässerige Lösung des Sulfoharnstoffs recht vorsichtig in kleinen Portionen unter Umrühren mit in Wasser aufgeschlämmtem reinem Quecksilberoxyd zu zersetzen. Nach dem Filtriren verdampft man die Flüssigkeit, der ein Tropfen Essigsäure zuzusetzen ist, ruhig auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Erkalten völlig erstarrt. Bei Behandlung

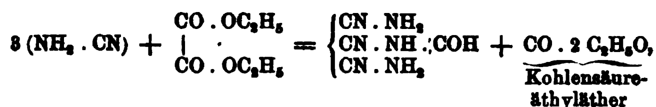
(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 109. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 24; N. Rep. Pharm. 22, 164.

des Rückstandes mit wenig absolutem Aether hinterbleibt nur eine kleine Menge Dicyandiamid neben etwas flockigem Gerinsel; die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten reines Cyanamid. Aus 30 g Sulfoharnstoff wurden so in verschiedenen Proben 8 bis 10·5 g (Theorie 16 g) Cyanamid gewonnen. Ein Ueberschufs an HgO ist sorgfältig zu vermeiden; man erfährt, ob die Reaction beendet, dadurch, dafs man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe der Flüssigkeit von der Oberfläche mit etwas Filtrirpapier aufnimmt. Der neben dem schwarzen Schwefelquecksilber entstehende Wasserrand giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat betupft so lange einen schwarzen Fleck, als die geringste Spur von noch unzersetztem Sulfoharnstoff vorhanden ist. Diese Reaction vollzieht sich so rasch und empfindlich, dafs sie Volhard ein Mittel an die Hand gab, Sulfoharnstofflösungen mit einer $^1/_{10}$-Silberlösung erfolgreich zu titriren.

E. Mulder (1) veröffentlichte Seine Versuche *zur Kenntnifs des Cyanamids.* Cyanamid gegen Oxaläther. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Cyanamid wenig löslich in Oxaläther, leicht beim Erwärmen im Wasserbade, ohne dafs eine Einwirkung stattfindet (auch bei Gegenwart von etwas Wasser). Erhitzt man beide Körper (wasserfrei) im offenen Rohr, oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Oelbade weiter auf 110°, so tritt allmählich Einwirkung ein, die schon bei einer Steigerung der Temperatur auf 130° stürmisch vor sich geht. Langsames Verlaufenlassen der Reaction bei Anwendung eines Ueberschusses an Oxaläther (etwa 4 g Aether auf 4 g Cyanamid) garantirt die besten Ausbeuten. Nach dem Waschen der Reactionsmasse mit Alkohol (im Filtrat unzersetztes Cyanamid) bleibt ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, der ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden kann (mit Oxaläther zusammen sogar bis auf 185°); auflöslich in kohlens. Kali, woraus ihn Salpetersäure farblos voluminös fällt und im Ueberschufs

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1631.

zugesetzt wieder auflöst. Er zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, HCl, Essigsäure und selbst mit Wasser (in letzterem unlöslich). Bei Glühhitze schmilzt er nicht und es entsteht ein braun gefärbtes Product, das nur schwer verbrennt. Zufolge der analytischen Zahlenwerthe mufs die erhaltene Verbindung als ein *Monoformmelamid* betrachtet werden, entstanden nach der Gleichung :



$$3\,(NH_2\,.\,CN) + \begin{matrix} CO\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{matrix} = \left\{\begin{matrix} CN\,.\,NH_2 \\ CN\,.\,NH\,.\,COH \\ CN\,.\,NH_2 \end{matrix}\right. + \underbrace{CO\,.\,2\,C_2H_5O}_{\text{Kohlensäure-äthyläther}},$$

nach welcher zugleich die Reaction zwischen Cyanamid und Oxaläther mit der Polymerisation als zusammenfallend gedacht werden mufs. Den Nachweis des Kohlensäureäthyläthers verhinderte die Art und Weise der Ausführung des Versuchs. Dafs kein Oxalcyanamid entstand, hat in so weit nichts Befremdendes, als im Cyanamid der H stark gebunden ist. So wirkt Br und CS_2 nicht ein auf Cyanamid; Na ruft hingegen mit geschmolzenem Cyanamid in Berührung gebracht Anfangs langsame, sehr bald aber stürmisch vor sich gehende Gasentwicklung hervor, während dann die Masse unter Lichtentwicklung fest wird; das Cyanamid wird hierbei zersetzt. — Einwirkung von Cyanamid auf andere Körper. Von dem Einwirkungsproduct des *Cyanamids auf Alloxantin*, der *Isoharnsäure* (1), werden noch folgende Eigenschaften angegeben : diese Säure wird leichter oxydirt wie Harnsäure, durch Jod mit Wasser sowohl als auch in alkalischer Lösung bei Zutritt kohlensäurefreier Luft (Uroxansäure wird dabei nicht gebildet). Die Lösung giebt nach einiger Zeit mit dem Nefsler'schen Reagens einen fast farblosen Niederschlag (wie Cyanamid); Uramil giebt unter gleichen Umständen eine starke Reaction auf Ammoniak. — *Harnstoff und Dicyandiamid* reagiren nicht *auf Alloxantin; Melamin* dagegen wirkt ein, jedoch nicht unter Bildung von Isoharnsäure. *Hydurilsäure* vermag das Alloxantin nicht zu

(1) Jahresber. f. 1873, 758.

zersetzen. — Einwirkungsversuche von *Bernsteinsäureanhydrid auf Cyanamid* blieben ohne Resultat. — Monobromessigsäure und Cyanamid geben keine *Cyanamidoëssigsäure*. Auch bei Einwirkung von Bromcyan auf Amidoessigsäure (oder Oxamid) entsteht keine Cyanamidoëssigsäure (Oxalcyanamid).

Weitere Mittheilungen zur *Kenntnifs des Cyanamids* machten E. Mulder und J. A. Roorda Smit (1). Aus der Thatsache, dafs reines Cyanamid in wasserfreiem Aether mit HCl-Gas die Verbindung $CN_2H_2 . 2 HCl$ giebt, schliefsen Sie für das Cyanamid auf die Structurformel $C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix}$, betrachten also dasselbe als ein *Carbodiimid* (2). Die Salzsäureverbindung wurde erhalten in Form eines krystallinischen Niederschlags; sie giebt in wässeriger Lösung mit Silbernitrat Chlorsilber und nach Zusatz von NH_3 gelbes Silbercarbodiimid. Mit Platinchlorid entsteht kein Doppelsalz. Auf 100° erhitzt entweicht HCl, wobei eine Umlagerung stattfindet, wahrscheinlich in Melamin. In wässeriger Lösung auf dem Wasserbade verdampft hinterbleibt Dicyandiamid. Die Verbindung der HCl mit Carbodiimid kann als ein Chlorharnstoff von der Formel $Cl_2C\begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ betrachtet werden. — Entgegen der Beobachtung Baumann's (3), dafs Carbodiimid in ätherischer Lösung durch H_2S allmählich in Sulfoharnstoff übergeht, konnten Mulder und Smit wie früher bei dem Silbercarbodiimid, so jetzt bei der entsprechenden Kupferverbindung obige Reaction nicht bestätigt finden; nach Verdunstung des Aethers und Aufnahme des Rückstandes in Wasser gab Silbernitrat (und NH_3) nur den gelben Niederschlag von Silbercarbodiimid und von Ag_2S war durchaus nichts zu bemerken. Mulder und Smit glauben die zur Bildung des Schwefelharnstoffs erforderlichen Verhältnisse nicht getroffen zu haben; es müssen wohl gewisse Einflüsse vorhanden sein, um die Addition zuwege zu bringen. — *Entschwefelungsmethoden*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1634. — (2) Jahresber. f. 1873, 740. — (3) Jahresber. f. 1873, 741.

für Sulfoharnstoff. Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs mit HgO läfst sich ein wenig modificiren. Versetzt man den Harnstoff mit Sublimat (gleiche Moleküle), so scheidet sich eine Verbindung dieser Körper ab; macht man nun mit Kalilauge (oder K_2CO_3) allmählich alkalisch, so tritt nach einiger Zeit Zerlegung unter Schwarzfärbung der Verbindung ein. Im Filtrat befindet sich Carbodiimid. — Beim Kochen einer Lösung von Sulfoharnstoff mit basisch essigs. Blei wird Pb_2S gebildet. — Entschwefelnd auf Sulfoharnstoff bei Gegenwart von wenig Essigsäure wirkt ferner Bleisuperoxyd gemäfs der Gleichung :



$$NH_2.CS.NH_2 + O = S + H_2O + NH.C.NH,$$

wonach sich also Sulfoharnstoff dem PbO_2 gegenüber wie eine Verbindung von Carbodiimid mit H_2S verhält. — Trägt man Kaliumpermanganat in Krystallen zu gelöstem Sulfoharnstoff (mit H_2SO_4 versetzt), so wird ebenfalls S abgeschieden. Auf 2 Moleküle werden hierbei ungefähr 3 O gebraucht; Rhodanammon verbraucht weit mehr O unter Entwicklung von viel CNH. Bei ersterer Oxydation wird demnach der H, bei letzterer der S sofort oxydirt. Sehr schön ist die Reaction von Unterchlorigsäure (aus Cl und HgO) auf eine Sulfoharnstofflösung. Jede Gasblase macht, dafs ein wenig S frei wird, der jedoch bald durch Oxydation wieder verschwindet. Ist aller Harnstoff zersetzt, so tritt Gasentwicklung ein unter Färbung der Flüssigkeit. In der Lösung befindet sich Carbodiimid. — Wurde ein galvanischer Strom durch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Sulfoharnstofflösung geleitet, so entsteht CNH und NH_3 unter Färbung der Flüssigkeit (Hydrazulmoxin, Azulmsäure ?); Carbodiimid wird hierbei nicht gebildet. Azulmsäure und analoge Producte treten auch auf beim Einleiten von Cl in eine Cyanammonlösung. — Carbodiimid giebt unter dem Einflufs eines galvanischen Stromes gleichfalls zur Entstehung von CNH Veranlassung (1).

(1) Eine wässerige Lösung von Schwefelharnstoff giebt, nach Zusatz von Br in geringem Ueberschufs, mit Kupfersulfat und etwas NH_3 einen schwarzen

Nach E. Baumann (1) bildet sich *Dicyandiamidin*, wenn man ein Guanidinsalz (am besten kohlensaures) mit Harnstoff zusammenschmilzt und kurze Zeit erhitzt. Erhitzt man recht vorsichtig und nicht zu lange, so ist die Ausbeute eine reichliche. Es ist diese Darstellung des Dicyandiamidins auch zugleich die beste und zweckmäfsigste, seitdem man sich nach Delitzsch (2) und Volhard's (3) Synthese des Guanidins aus Rhodanammonium leicht in Besitz gröfserer Mengen dieser Base setzen kann. Man trennt das Dicyandiamidin von anderen Zersetzungsproducten des Harnstoffs und des Guanidins dadurch, dafs man die erhaltene Schmelze in Wasser löst, etwas Aetznatron und hierauf Kupfersulfat so lange zusetzt, als der entstehende rosenrothe Niederschlag noch zunimmt. Diese charakteristische Kupferverbindung des Dicyandiamidins (4) wird abfiltrirt, gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein in kleinen mikroskopischen Kryställchen erhalten. Sie wurden analysirt. — Die Reaction, nach welcher das Dicyandiamidin gebildet wird, verläuft nach der Gleichung :

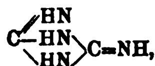


$$CH_5N_3 + COH_4N_2 = C_2H_6N_4O + NH_3.$$

Seine Constitution ist demnach die zuerst von Strecker in Vorschlag gebrachte :



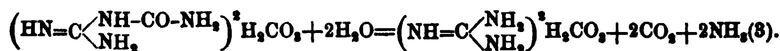
Für Dicyandiamid gilt nun die Formel :



da es bei der Einwirkung von Säuren in Dicyandiamidin übergeht. — Die substituirten Guanidine scheinen beim Verschmelzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern, wie das Guanidin selbst.

Niederschlag von Kupfercarbodiimid (eine für einen Vorlesungsversuch verwerthbare Reaction). — Eine salzs. Lösung von Schwefelhydantoïn bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, welche in Wasser unlöslich ist und sich beim Erhitzen damit zersetzt. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 446. — (2) Jahresber. f. 1873, 687 u. dieser Bericht S. 816. — (3) Dieser Bericht S. 815. — (4) Jahresber. f. 1862, 358.

E. Baumann (1) setzte Seine (s. o.) Untersuchungen über *Dicyandiamidin* fort. Die Darstellung gelingt am besten durch Erhitzen von 2 bis $2^1/_2$ Th. trockenem Harnstoff mit 1 Th. trockenem kohlens. Guanidin auf 150 bis 160°; die weitere Verarbeitung der Schmelze siehe oben : eine neue Darstellungsmethode des Dicyandiamidins von Baumann. Die anderen Salze des Guanidins geben nur schlechte Ausbeute. Bei einiger Vorsicht kann man sich auch der Harnstoffguanidinschmelze (ebenso leicht als der Biuretreaction beim Erhitzen des Harnstoffs für sich) zum Nachweis geringer Mengen von kohlens. Guanidin, oder überhaupt der Guanidinverbindungen bedienen, da ja letztere leicht in das kohlens. Salz überzuführen sind. — *Kohlens. Dicyandiamidin.* Man erhält dieses Salz, wenn man neutrales schwefels. Dicyandiamidin mit in Wasser vertheiltem kohlens. Baryt zusammenbringt, wobei keine Spur CO_2 entweicht. Das Filtrat ist stark alkalisch und entwickelt mit Säuren versetzt Kohlensäure. Es mufs möglichst rasch und bei niederer Temperatur verdunstet werden, um Zersetzung zu vermeiden. Ueber Schwefelsäure erhält man schliefslich eine syrupöse Masse, aus welcher sich nadelförmige Krystalle abscheiden, ohne Zweifel das kohlens. Dicyandiamidin. Das von Haag (2) seiner Zeit aus schwefels. Dicyandiamidin durch Behandlung mit kohlens. Baryum (das Salz enthielt sicher noch freie Säure, da es CO_2 austrieb) isolirte sogenannte hydratische Dicyandiamidin (mit 1 Mol. H_2O) war nichts anderes als kohlens. Guanidin, womit auch Haag's Analysen übereinstimmen; sein kohlens. Dicyandiamidin hatte sich allmählich zersetzt. Nach Baumann's Beobachtung zersetzt sich das kohlens. Dicyandiamidin in wässeriger Lösung beim Kochen sehr schnell, langsam aber auch schon in der Kälte nach der Gleichung :



$$\left(HN{=}C\begin{matrix}\diagup NH{-}CO{-}NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right)^2 H_2CO_3 + 2H_2O = \left(NH{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right)^2 H_2CO_3 + 2CO_2 + 2NH_3 \text{(3)}.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1766. — (2) Jahresber. f. 1862, 356. — (3) Bodewig hat sehr schöne, grofse, nach dieser Methode erhaltene Krystalle von kohlens. Guanidin gemessen und macht darüber folgende vor-

Doppelt-kohlens. Dicyandiamidin. Es ist das bemerkenswertheste unter den Dicyandiamidinsalzen und entsteht durch Einleiten von CO_2 in eine nicht zu verdünnte Lösung des kohlens. Salzes, wobei es sich allmählich als krystallinischer Niederschlag absetzt. Man filtrirt diesen, wäscht ihn mit Weingeist und trocknet über Schwefelsäure. Unter dem Mikroscop betrachtet besteht das weiſse Krystallpulver aus feinen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (in 150 Th. bei 18⁰) und bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig. Längere Zeit auf 100⁰ erhitzt zerfällt es nach der Gleichung :

$$4\,(C_2H_6N_4O\,.\,H_2CO_3) = (C_2H_6N_4O)_2H_2CO_3 + (CH_5N_3)_2H_2CO_3 + CO_2 + 2\,NH_3;$$

mit Wasser gekocht spaltet es sich unter Kohlensäureentwickelung wie das einfach-kohlens. Salz. — Das freie Dicyandiamidin stellte Baumann aus dem salzsauren Salze mit Ag_2O dar. Aus dem durch Concentration des Filtrates restirenden Syrup schieden sich dem Harnstoff ähnliche Krystalle ab, die die freie Base zu sein scheinen, indeſs in einem für die Analyse tauglichen Zustand nicht erhalten wurden. — Das schwefels. und das salzs. Salz setzte Baumann hohen Temperaturen aus; die hierbei erhaltenen Verbindungen sind noch nicht genau studirt; sie werden wohl sicher den kürzlich von Nencki (1) aus Guanidinsalzen unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Körpern ähnlich sein. — Die Verbindungen des Dicyandiamidins mit stärkeren Säuren sind sehr beständig, sie verändern sich ganz und gar nicht beim Kochen ihrer Lösungen. HgO hat keine Wirkung darauf. In saurer Lösung mit chlors. Kali auf dem Wasserbade verdunstet zerfallen sie nach der Gleichung :



$$2\,(C_2H_6N_4O) + 3\,O = 2\,(CH_5N_3) + 2\,CO^2 + 2\,N + H_2O\ (2).$$

läufige Angaben : Krystallsystem quadratisch; die optischen Eigenschaften stimmen überein mit denen des aus Rhodanammonium dargestellten kohlens. Salzes; beide sind stark circularpolarisirend. — (1) Vgl. diesen Bericht S. 817. — (2) Das Dicyandiamid liefert mit Barythydrat behandelt dieselben Producte, da es durch Säuren erst in das Dicyandiamidin übergeht. Für die Betrachtung der Harnsäure als substituirtes Dicyandiamid wäre die Darstel-

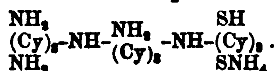
Schwefels. resp. kohlens. Dicyandiamidin geht in wässeriger Lösung mit überschüssigem Barythydrat behandelt in *Harnstoff* über : $C_2H_6N_4O + 2\,H_2O = CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2\,NH_3$. — Nach allem Bisherigen kommt dem Dicyandiamidin die bereits aus dem Ergebnifs der Harnstoff-Guanidinschmelze von Baumann (vgl. oben) abgeleitete Structurformel: $NH{=}C\langle^{NH\text{-}CO\text{-}NH_2}_{NH_2}$ zu. Es leitet sich also in ähnlicher Weise vom Guanidin ab, wie beispielsweise die Hydantoïnsäure vom Glycocoll.

Nach J. Volhard (1) ist Liebig's *Melam* wahrscheinlich ein weiteres Zersetzungsproduct des Rhodanguanidins. $CNS \cdot CN_3H_6 - H_2S = C_2N_4H_4$ = polymeres Cyanamid, mit welcher Formel die des Melams sehr nahe zusammenfällt. Durch wiederholt abwechselndes Auskochen mit H_2O und trockenes Erhitzen des ausgekochten Rückstandes erhält man aus Rhodanguanidin immer von Neuem kleine Mengen von Melamin; Rhodanguanidin geht zum gröfsten Theil in Melamin über, wenn man es mit Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° erhitzt. — Weiter ist es Volhard gelungen, ein Verfahren zu finden, das Gerhardt'sche *Ammelid* von constanter und gleichartiger Zusammensetzung zu erhalten. Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, die mit alkalischen Basen löslich und krystallisirbar. — Schmilzt man den Rückstand, welcher bei starkem und bis zum Aufhören der Gasentwickelung anhaltendem Calciniren des Melams bleibt, mit kohlens. Kali, so liefert er fast reines *Mellonkalium*, welches durch Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Essigsäure sehr leicht rein zu bekommen ist. Löst man den erwähnten Rückstand in heifser concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sofort sehr schöne Krystallisationen der von Henneberg (2) beschriebenen *Cyamelursäure*.

lung substituirter Diamide von gröfstem Interesse gewesen; solche Körper aus dem Dicyandiamid zu erhalten, ist aber Baumann nicht gelungen. — (1) J. pr. Chem. [2] 9, 28; N. Rep. Pharm. 23, 168. — (2) Jahresber. f. 1850, 366.

Erhitzt man nach C. Zimmermann (1) das Liebig'sche *Melaminargentnitrat* $C_3N_6H_6 . AgNO_3$ mit einem starken Ueberschuſs kalt gesättigter Silbernitratlösung, so löst sich dieses auf und es krystallisiren beim Erkalten schöne Nadeln von der Zusammensetzung $C_3N_6H_6 . 2 AgNO_3$ = *Melamindiargentnitrat.* Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen zerfallen die Krystalle zu einem weiſsen amorphen Pulver $C_3N_6H_4Ag_2$ = *Diargentmelamin.*

Ad. Claus und Seippel (2) machten weitere (3) Mittheilung über einige schwefelhaltige Verbindungen, welche durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 230 bis 250° entstehen und als intermediäre Zersetzungsproducte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. Claus und Seippel schlagen für diese Klasse von Körpern den allgemeinen Namen *Thioprussiamsäuren* vor, um anzudeuten, daſs in ihnen zum Theil durch Amidgruppen gesättigte Prussiam- oder Cyanurgruppen anzunehmen sind, an denen sich auſserdem eine oder mehrere SH-Gruppen gebunden finden. Untersucht wurden bis jetzt eine *Dithiodiprussiamsäure* $(NH_2)_2Cy_3$-NH-$Cy_3(SH)_2$, eine *Monothiodiprussiamsäure* und eine *Dithiotriprussiamsäure*



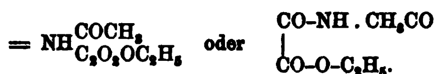
Die erste dieser Säuren giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, die beiden anderen aber Rhodanreaction; die durch essigs. Blei in ihren concentrirten Lösungen entstehenden Niederschläge sind in kochendem Wasser löslich, durch welche Eigenschaft sie sich besonders von den Rhodanverbindungen unterscheiden. Mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure zerfallen alle drei Säuren schon in der Kälte in *Melamin* und einen (oder mehrere?) noch zu untersuchenden schwefelhaltigen Körper. Auf die theoretischen Details sei hiermit verwiesen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 288. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 233. — (3) Jahresber. f. 1873, 764.

Urethane.

R. Conrad und F. Salomon (1) haben, nachdem Sie vergeblich versuchten, durch Einwirkung von Kohlensulfochlorid auf Aethylmercaptan zu dem *Chlorid des Sulfocarbonylsulfoäthylamins* $CS^{S.C_2H_5}_{Cl}$ zu gelangen, die Arbeit von Jeanjean (2) wiederholt und Dessen Angaben über die Einwirkung von H_2S auf Rhodanäthyl und das Verhalten des dabei entstandenen *Sulfurethans* gegen NH_3 und Kaliumalkoholat im Wesentlichen bestätigt gefunden. Sie geben eine Zusammenstellung der *Urethane* nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

P. Kretzschmar und F. Salomon (3) haben *Acetylurethan* $NH^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$ oder $CO\langle^{NH.CH_3CO}_{O.C_2H_5}$ erhalten durch Erhitzen von Urethan mit Acetylchlorid auf 110°. Schöne Nadeln, in Aether, Alkohol und Wasser löslich; Schmelzp. 77 bis 78°. In analoger Weise entsteht das *Acetyloxamäthan*



$$= NH^{COCH_3}_{C_2O_2OC_2H_5} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO\text{-}NH.CH_3CO \\ | \\ CO\text{-}O\text{-}C_2H_5. \end{array}$$

Schöne, concentrisch strahlenförmige Nadeln; Schmelzpunkt 54°; in Alkohol und Aether gleich leicht löslich. Sie sind wahrscheinlich identisch mit der von Ossikovszky (4) aus Aethoxalsäurechlorid und Acetamid gewonnenen Verbindung. *Benzoylchlorid mit Oxamäthan* giebt gleichfalls einen schön krystallisirenden Körper.

C. Bischoff (5) hat eine Reihe neuer, dem Stenhouse'schen Körper (6) verwandter *Urethanabkömmlinge* dargestellt. Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Einwirkung des Acetals auf Urethan bei Gegenwart condensirender

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 28. — (2) Jahresber. f. 1866, 501. — (3) J. pr. Chem. [2] 9, 299. — (4) Jahresber. f. 1872, 700. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 628 u. 1078. — (6) Jahresber. f. 1870, 399; f. 1872, 280.

Agentien, in der Regel starker Salzsäure. Eine Lösung von Urethan in Acetal, mit HCl versetzt, erstarrt erst nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei sehr feiner, bei 125° schmelzender Nadeln von Aethylidenurethan, welche Verbindung Nencki (1) vor Kurzem aus Aldehyd und Urethan erhielt. — Aus *Monochloracetal* (2) *und Urethan* (nach Zusatz einer nicht bedeutenden Quantität von sehr concentrirter Salzsäure) entsteht der bei 147° schmelzende Körper : $CH_2Cl\text{-}CH\langle{}^{HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O}_{HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O}$, eine von Bischoff (3) bereits früher bei der Einwirkung von Chlor auf stark blausäurehaltigen Alkohol aufgefundenen Verbindung. Man isolirt die reine Verbindung aus dem rohen Krystallbrei dadurch, dafs man diesen in Alkohol löst und mit heifsem Wasser versetzt. Zunächst scheiden sich Tropfen überschüssigen Chloracetals ab, von denen die milchig werdende Flüssigkeit getrennt wird, aus welcher alsdann die gesuchte Verbindung allmählich krystallisirt. — *Chloral und Urethan.* Eine Lösung von Urethan in Chloral mit concentrirter Salzsäure versetzt erstarrt allmählich zu einer festen Masse, die man durch Waschen mit Wasser völlig reinigt. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird das Chloralurethangemisch schleimig; es bleibt auf Wasserzusatz als öliges Product am Grunde des Glases, erstarrt jedoch darauf nach und nach zu einer Krystallmasse. Das mit Schwefelsäure und Salzsäure erhaltene feste Product scheidet sich aus Aetheralkohol als blätterig krystallisirte Masse ab von der Zusammensetzung : $CCl_3\text{-}CH\langle{}^{OH}_{HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O}$; mithin hatte sich ein den Verbindungen des Chlorals mit Säureamiden analog constituirter Körper gebildet. Er entsteht auch beim Eintragen von Urethan in geschmolzenes Chloralhydrat und nachherigen Zusatz von HCl oder Schwefelsäure. Das *Chloralurethan* ist in

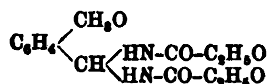
(1) Dieser Bericht S. 505. — (2) Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetal, ohne dafs hierbei auf sorgfältige Kühlung geachtet wurde, erhielt Bischoff als Hauptproduct Monochloracetal (Pinner vorzugsweise das digechlorte Product : vgl. Jahresber. f. 1872, 486). — (3) Jahresber. f. 1872, 280.

kaltem Wasser unlöslich, kochendes spaltet es in Chloral und Urethan; Aether und Alkohol lösen es leicht. Kali giebt damit die Zersetzungsproducte des Chlorals nnd des Urethans. Beim Erhitzen zerlegt es sich leicht in seine Componenten. Chloralurethan besitzt einen schwachen Chloralgeruch und schmilzt bei 103°. — *Bromalurethan* schmilzt bei 132° und ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich. — Löst man Crotonchloral in concentrirter HCl, soweit es darin löslich ist, und trägt darauf in die Flüssigkeit Urethan ein, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung von weifsen, äufserst zarten, zerbrechlichen Prismen, denen die Formel des *Crotonchloralurethans* zukommt. Mit Kalk erhitzt liefern sie dem Geruch nach an Collodin erinnernde Dämpfe. Schmelzpunkt 123 bis 125°. In allen übrigen Haupteigenschaften gleicht die Verbindung dem Chloral- und Bromalurethan. — *Valeraldehyd und Urethan.* Setzt man zu einer Lösung von Urethan und Valeral concentrirte HCl nur in geringer Quantität, so tritt sofort bedeutende Erwärmung ein und die ganze Masse erstarrt. Die neue Verbindung hat die Formel : $C_5H_{10}<\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}$ (der chlorfreie Stenhouse'sche Körper in der Amylreihe). Die Verbindung ist völlig geruchlos, ein wenig feucht nimmt sie Valeralgeruch an. In warmem Alkohol leicht löslich, woraus sie nach Zusatz heifsen Wassers in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt; Schmelzpunkt 126°; sublimirt unter Zersetzung und liefert bei stärkerem Erhitzen ein öliges, aromatisch riechendes Destillat. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Urethan und Valeral. — *Monochlorvaleral* liefert *mit Urethan* und HCl in Berührung die Verbindung : $C_5H_9Cl<\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}$. Es empfiehlt sich hier die Verarbeitung theoretischer Mengen, da Monochlorvaleral im Ueberschufs angewandt der obigen Verbindung hartnäckig anhaftet. Schmelzpunkt 130°; beständiger als das chlorfreie Product. — *Bittermandelöl und Urethan.* Eine Auflösung von Urethan in Bittermandelöl (in theoretischer Menge, resp. mit einem geringen Ueberschufs von Urethan), mit wenig con-

centrirter HCl versetzt, erstarrt sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung und Verschwindung des Bittermandelölgeruchs. Das Reactionsproduct ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in heifsem sehr leicht; krystallisirt aus der alkoholischen Lösung besonders schön nach Zusatz kochenden Wassers. Weifse, völlig geruchlose seideglänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 171° und der Formel : $C_6H_5\text{-}CH\left\{\begin{matrix}HN.CO.C_2H_5O\\HN.CO.C_2H_5O\end{matrix}\right.$. Der Körper ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren aber tritt sofort Bittermandelölgeruch auf. — *Zimmtaldehyd und Aethylurethan.* Aus Cassiaöl des Handels, HCl und Urethan entstand der Körper :



$C_9H_8\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}\right.$. Salzsäure ist nur in geringer Menge zuzusetzen, da ein Ueberschufs auf die sich bildende Verbindung wieder zersetzend einwirkt. Das Rohproduct wäscht man zuerst mit Wasser, dann mit Aether. Die neue Verbindung ist fast unlöslich in Aether; leicht löslich in warmem Alkohol, sich damit aber beim Auflösen theilweise zersetzend. Durch Kochen mit Wasser, noch leichter mit verdünnten Säuren tritt vollständige Spaltung ein. Der Schmelzpunkt ist kein constanter, die Verbindung erweicht allmählich beim Erhitzen, vollständige Schmelzung findet zwischen 135 und 143° statt. — Das *Cuminolurethan* ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich. Aus alkoholischer Lösung nach Verdünnung mit heifsem Wasser ist der Körper umkrystallisirbar. Er bildet Nadeln. — Aus *salicyliger Säure und Urethan* (mit HCl oder concentrirter Schwefelsäure versetzt) konnte kein analysirbares Product erhalten werden. — *Anisylige Säure und Urethan* liefert die Verbindung :



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3O\\CH\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CO\text{-}C_2H_5O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

in prachtvollen langen seideglänzenden, bei 171 bis 172° schmelzenden Nadeln (aus gleichen Quantitäten kochenden Alkohols und Wassers). In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, um so leichter jedoch in heifsem. — Einem Gemisch von *Furfurol und Urethan* braucht

man nur einen Tropfen HCl zuzufügen und umzurühren, um sofort zu der Verbindung $C_4H_8O\text{-}CH\left\{\begin{matrix}HN\,.\,CO\,.\,C_2H_5O\\HN\,.\,CO\,.\,C_2H_5O\end{matrix}\right.$ zu gelangen. Die Reaction ist oft so heftig, dafs Abkühlung erforderlich wird. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in prachtvollen seideglänzenden, dem Chininsulfat ähnlichen Nadeln. Schmelzpunkt 169°. — *Aldehyd und Propylurethan.* Das hierzu nöthige Propylurethan wurde durch einfache Digestion von Harnstoff mit überschüssigem Propylalkohol am Rückflufskühler dargestellt. Es bildete lange Prismen, die in Wasser viel schwerer löslich sind als das Aethylurethan. Aldehyd und Propylurethan geben mit HCl den Körper : $CH_3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CO\text{-}C_3H_7O\\HN\text{-}CO\text{-}C_3H_7O\end{matrix}\right.$. Leicht löslich in Alkohol; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen weifsen Nadeln. Schmelzpunkt 115 bis 116°. Er entsteht schwieriger als die entsprechende Aethylverbindung. — Das *Valeralpropylurethan* bildet schöne weifse Nadeln. — Mit *Bittermandelöl*, *Propylurethan* und HCl erhält man die dem Aethylkörper homologe Propylverbindung. Aus kochendem Alkohol mit heifsem Wasser gefällt bildet sie ein bei 143° schmelzendes weifses Krystallpulver. — *Valeral und Xanthogenamid.* Salzsäurezusatz bewirkt damit allmählich die Bildung einer schleimigen Masse. Setzt man nur ein wenig Alkohol hinzu, so zertheilt sich das schleimige Rohproduct ohne sich darin erheblich zu lösen, und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich weifses oder rein weifses Krystallpulver nieder, aus kleinen undeutlichen aneinanderhängenden Blättchen gebildet. Es ist diefs die neue Verbindung : $C_5H_{10}\left\langle\begin{matrix}HN\text{-}CS\text{-}C_2H_5O\\HN\text{-}CS\text{-}C_2H_5O\end{matrix}\right.$. Sie besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch, löst sich nur wenig in Aether, leichter in Alkohol und schmilzt bei 108°. Trocken erhitzt liefert sie Mercaptangeruch, gleichzeitig zeigt sich Ammoniak und Cyansäure, zuletzt entweichen äufserst widrige, stark alkalische Dämpfe. — Auch *Chloral und Crotonchloral* verbinden sich (unter dem Einflufs von concentrirter HCl)

mit Xanthogenamid. — An Stelle des Aethyl- und Propylurethans zog Bischoff ferner das *Oxamethan* in den Kreis seiner Untersuchungen; indeſs diese Verbindungen bedürfen einer noch genaueren Prüfung. Dasselbe gilt von den Versuchen, welche bezweckten, aus den dargestellten Urethanabkömmlingen einzelne Theile der hinzuaddirten Urethanreste abzuspalten. — Die Reaction der Aldehyde auf die Urethane unter dem Einflusse starker Säuren (HCl und H_2SO_4) verdient eine allgemeine genannt zu werden; sie vollzieht sich jederzeit in der Weise, daſs 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers den neuen Körper liefert. — Die bei der Einwirkung von Chloral, Bromal und Crotonchloral auf Urethan hervorgehenden Abkömmlinge sind analog den Verbindungen dieser substituirten Aldehyde mit Säureamiden constituirt.

St. Stephanowitz (1) stellte *Quecksilberphenylxanthogenamid* $(C_9H_{10}NSO)_2Hg$ dar, indem Er eine alkoholische Lösung des Phenylxanthogenamids bei gelinder Wärme mit Quecksilberoxyd sättigte. In Aether leicht löslich, krystallisirt es daraus in prachtvollen klaren, allseitig gut ausgebildeten Tafeln, welche bei 78° schmelzen. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen weiſsen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_9H_{10}NSO)_2Hg . AgNO_3$.

Harnstoffe, Sulfoharnstoffe, Senföle.

W. Lossen und H. Rotermund (2) berichtigten die früher (3) für *Phenylcarbamidol* aufgestellte Formel $N_3C_{19}H_{19}O$; eine weitere Untersuchung desselben ergab, daſs vielmehr die Formel $N_2C_{13}H_{12}O$ die Zusammensetzung des fraglichen Körpers ausdrückt und ferner, daſs diese identisch ist mit Diphenyl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 692 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 841. — (3) Jahresber. f. 1873, 787.

harnstoff. Danach regulirt sich die damals angenommene Umsetzungsgleichung in folgender Weise :



$$\underbrace{2\,N(C_7H_5O)_2KaO}_{\text{Dibenzhydroxams. Ka}} + H_2O = N_2C_{13}H_{12}O + CO^2 + 2\,C_7H_5O_2K$$

und



$$N_2C_{13}H_{12}O + H_2O = 2\,NH_2(C_6H_5) + CO^2.$$

Die als *Aniscarbamidol* bezeichnete Verbindung ist ein Harnstoff $N_2C_{15}H_{16}O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3 \\ \diagdown NH\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3\end{matrix}$. Die Carbamidole bilden also keine neue Klasse von Verbindungen; die Carbamidole sind Carbamide.

A. Arzruni (1) machte krystallographische und optische Untersuchungen über einige harnstoffartige Körper. — Vom *Phenylharnstoff* giebt Er an, derselbe krystallisire im monoklinen System, habe die Flächen ∞P∞, 0P, —P∞, ∞P, ∞P2, nach der Fläche ∞P∞ seien die Krystalle, die durch Vorherrschen eben derselben Fläche tafelartig wären, sehr vollkommen spaltbar. Die Ebene der optischen Axen stehe senkrecht zur Symmetrieebene und die Erscheinungen der horizontalen Dispersion seien ziemlich schwach. — Der *Amylsulfoharnstoff* krystallisire ebenfalls im monoklinen System und seien bei demselben beobachtet : die Flächen 0P, ∞P, —P, $^5/_3$P∞. Erstere Fläche herrsche vor, die Krystalle erschienen dadurch tafelartig, Nach derselben Fläche zeige sich auch die Spaltbarkeit vollkommen, weniger vollkommen sei dieselbe nach ∞P. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. — Das *Melanilin* endlich ist auch monoklin und besitzt die Flächen : ∞P∞, ∞P∞, —P∞, +P∞, ∞P. Die Krystalle sind lang, säulenförmig und ohne deutliche Spaltbarkeit. Eine optische Untersuchung war nicht möglich.

A. Clermont (2) hat durch Erhitzen von trichloressigs. Harnstoff (3) mit Phosphorsäureanhydrid *Trichloracetylharnstoff* erhalten. Führt man den Versuch in einer Retorte aus, so

(1) Pogg. Ann. 152, 284. — (2) Ann. chim. phys. [5] 2, 420; Compt. rend. 78, 848. — (3) Jahresber. f. 1873, 536.

destillirt gegen 120° eine Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren derselben aus heifsem 90 grädigem Alkohol erhält man den *Trichloracetylharnstoff* $C_3H_3Cl_3N_2O_2$ in glimmerartigen Blättchen, die beim Erhitzen gröfstentheils unzersetzt sublimiren und sich kaum in siedendem, nicht in kaltem Wasser lösen. Er entsteht auch unter starker Salzsäureentwicklung bei gelindem Erwärmen von Trichloracetylchlorid mit trockenem Harnstoff. Silber- und Quecksilberlösung fällen seine Lösung nicht.

Trichloracetylharnstoff $CO\langle{}^{NH . CO . CCl_3}_{NH_2}$ bildet sich nach R. Meldola und D. Tommasi (1) beim vorsichtigen Kochen von 15 g Harnstoff mit etwa 60 g Trichloracetylchorid. Fängt das Gemenge an fest zu werden, so vertreibt man noch überschüssiges Trichloracetylchlorid nebst der entstandenen HCl durch Erhitzen und krystallisirt dann die rückständige weifse Masse aus Alkohol. Der Trichloracetylharnstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weifsen seideglänzenden Nadeln; dieselben sind auch löslich in kochendem Wasser, zersetzen sich aber hierbei unter Bildung einer noch zu untersuchenden Säure; werden auch von Anilin in der Wärme gelöst. Trichloracetylharnstoff schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung (Geruch nach Essigsäure); die feuchten Oxyde des Ag und des Pb entziehen ihm Chlor, unter gleichzeitiger Bildung eines in kaltem Wasser löslichen Salzes; zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge und mit alkoholischem Ammon; PCl_5 wirkt in der Kälte nicht darauf ein, dagegen sehr heftig unter Gasentwicklung erwärmte starke Salpetersäure; Quecksilberoxydnitrat fällt die wässerige Lösung.

Erhitzt man nach R. Conrad (2) 2 Aequivalente Harnstoff recht vorsichtig mit etwas mehr als einem Aequivalent phosphoroxychloridfreien Succinylchlorids auf 60 bis 70°, so entsteht unter energischer Reaction *Succinyldiharnstoff*

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 404. — (2) J. pr. Chem. [2] **9**, 300.

$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONHCONH_2\\CONHCONH_2\end{matrix}\right.$. Die erhaltene Rohmasse wird mit warmem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Succinyldiharnstoff ist ein weifses voluminöses Pulver, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. In kalter Kalilauge scheinbar ohne Zersetzung löslich, beim Kochen damit aber zerfällt er in CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure, wobei wohl in erster Linie eine Abspaltung von Harnstoff anzunehmen ist.

Julius Bonné und Goldenberg (1) wiederholten den von Finckh (2) angegebenen Versuch, wonach aus einem Lösungsgemisch von Biuret und Silbersulfat (wohl Silbernitrat?) durch Zusatz von Ammoniak cyanursaures Silber gefällt werden soll, während sich im entsilberten Filtrat Harnstoff und Harnstoffnitrat nachweisen läfst. Bonné und Goldenberg versetzten eine gesättigte wässerige Lösung von reinem Biuret mit viel Silbernitrat und sodann sehr allmählich mit Ammonflüssigkeit oder verdünnter Natronlauge. Der so entstehende weifse Niederschlag, ausgewaschen und im dunklen Vacuum getrocknet, enthielt stets 69·5 bis 69·9 Proc. Silber. Bei neuen Darstellungen desselben wurde daher mit einer berechneten Menge Silbernitrat operirt und durch sorgfältiges Ausfällen mit Natronlauge ging nun sowohl das Biuret, als auch alles Silber vollkommen in den Niederschlag über. Im Filtrat war kein Harnstoff nachzuweisen. Aus den Analysen ergiebt sich für den Niederschlag die Formel $C_2H_3Ag_2N_3O_2$ = *Diargentbiuret*. Das bei allen Zersetzungen des Diargentbiurets in kleinen Mengen gebildete Paracyansilber beeinträchtigt in etwas die Genauigkeit der analytischen Zahlenwerthe. Aus dem Diargentbiuret kann durch Behandlung mit H_2S wieder mit Leichtigkeit Biuret regenerirt werden. Diargentbiuret löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, etwas auch in Natronlauge; feucht am Licht aufserordentlich zersetzlich, trocken dagegen haltbarer; bei der freiwilligen Zer-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 287. — (2) Jahresber. f. 1862, 362.

setzung steigt der Silbergehalt des Präparates continuirlich. Im Oelbade auf 270 bis 280° unter Luftabschlufs erhitzt, liefert die trockene Substanz H_2O, wenig CO_2 und NH_3 und einen Rückstand, welchem durch verdünnte Salpetersäure viel Silber entzogen werden kann. Das ungelöst Bleibende giebt an Ammoniak Cyansilber ab unter Hinterlassung von Paracyansilber.

E. Grimaux (1) machte Mittheilungen über die *Ureïde der Brenztraubensäure* (Pyrotraubensäure). Die Producte, welche bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Harnstoff entstehen, sind sehr verschiedener Natur, je nach den der Reaction zu Grunde gelegten Mengenverhältnissen. Am ausführlichsten ist bis jetzt das Diureïd, welchem Grimeaux den Namen *Pyvuril* beilegt, untersucht und welches durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Theilen Harnstoff und 1 Theil Brenztraubensäure $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$ entsteht. Die erhaltene Schmelze behandelt man erst mit heifsem Alkohol und den hierbei bleibenden Rest mit kochendem Wasser. Das Pyvuril ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich aber in 10 Theilen siedenden Wassers; auch löslich in Ammoniak, ohne sich damit zu verbinden. Es krystallisirt in rhombischen Täfelchen. Bei 155° verliert es Wasser unter Verwandlung in einen gelblichen, in Wasser unlöslichen Körper; derselbe löst sich indefs in Alkalien, woraus ihn Säuren wieder fällen (selbst CO_2). Hoch erhitzt zersetzt sich das Pyvuril, ohne vorher zu schmelzen. Barytwasser zerlegt es in Harnstoff und Zersetzungsproducte des letzteren; gleichzeitig hierbei entstehendes brenztraubensaures Baryum wird in bekannter Weise weiter zerlegt (2). Pyvuril löst sich in concentrirter heifser Salzsäure unter Bildung von Harnstoff und einer in mikroskopischen Nädelchen krystallisirenden Verbindung $C_4H_4N_2O_2$ *(Monoureïd der Pyrotraubensäure)*. Aehnlich wie Salzsäure wirkt Salpetersäure, nur unter gleichzeitiger Nitrirung des entstandenen Monoureïds. Dieses Nitroproduct besitzt die Formel $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ (Silber-

(1) Compt. rend. 79, 526, 1304 u. 1478. — (2) Jahresber. f. 1862, 301.

verbindung $= C_4H.Ag_2(NO_2)N_2O_2$) und krystallisirt in kleinen gelben glänzenden rhombischen Prismen, die in kochendem Wasser lösbar sind. Barytlösung zersetzt die Nitroverbindung. — Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff (gleiche Theile) liefern *Tribromanhydropyvuril* $C_6H_3Br_3N_4O_2$; bei 180° schmelzende Nadeln; löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aetheralkohol; sie besitzen einen scharfen Geschmack und reizen heftig zum Niesen. — Von theoretischem Interesse ist die Beobachtung von Grimaux, dafs das Pyvuril als letztes Oxydationsproduct, gleich der Harnsäure, *Parabansäure* liefert. Unter dem Einflusse von Salpetersäure verwandelt sich nämlich das Pyvuril zunächst in das schon erwähnte Mononitropyvurilmonoureïd und destillirt man nun letzteres mit 2 bis 3 Thl. Brom und 25 bis 30 Thl. Wasser, so zerfällt es in *Brompikrin* $C(NO_2)Br_3$ und Parabansäure gemäfs der Gleichung : $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 6\,Br + H_2O = 3HBr + C(NO_2)Br_3 + (CO\text{-}NH)_2CO$. Es stellt sich diesem Verhalten nach mithin das Nitropyvurilmonoureïd an die Seite der Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff), welche ja nach Baeyer (1) in ähnlicher Weise Chlorpikrin liefert, wenn man sie mit Chlorkalk behandelt. Seiner Formel und Constitution nach ist das Pyvuril ein mit dem Allantoïn homologer Körper; für letzteres sind dann die Bildungsbedingungen in einer Harnstoffglyoxylsäureschmelze gegeben.

Von Ad. Claus und Siegfried (2) liegt eine vorläufige Notiz über *Sulfoharnstoffderivate* vor. Durch einfaches Eintragen von Brom in eine concentrirte alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs entsteht ein bromhaltiges Derivat, dessen Analysen zu der Formel eines einfach-gebromten Sulfoharnstoffs oder eines Additionsproductes von 1 Brom zu einem Sulfoharnstoff führen. Die wahre Natur dieses Productes ist noch festzustellen, desgleichen die eines analog dargestellten Chlorderivates. Auch die Einwirkung von Bromäthyl auf Sulfoharnstoff haben Claus und Siegfried zum Gegenstand eines genaueren

(1) Jahresber. f. 1863, 631. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 235.

Studiums gemacht, doch bedarf die hierbei vor sich gehende Reaction noch der näheren Aufklärung.

J. Ponomareff (1) hat die *Einwirkung des Schwefelharnstoffs, sowie des CS_2 auf Silberharnstoff* untersucht. Anstatt Amidodicyansäure im ersteren Falle zu erhalten, verlief die Reaction bei Abscheidung von Ag_2S unter Bildung von Harnstoff und Cyanamid. Die Reaction wurde in wässeriger Lösung ausgeführt; wendet man ganz frisch bereiteten Silberharnstoff an, so bildet sich noch ein anderes Product, dessen Natur erst festgestellt werden soll. CS_2 wirkt auf trockenen Silberharnstoff nicht ein, auch nicht bei 100°, oder in ätherischer Lösung. Bei Gegenwart von Wasser entsteht Kohlenoxysulfid und Harnstoff neben Ag_2S. Eine geschwefelte Dicyansäure, deren Auftreten theoretisch zu erwarten stand, konnte nicht aufgefunden werden.

C. Forster (2) untersuchte die Einwirkung des von Ihm (3) dargestellten Mercuridphenylammonchlorürs auf substituirte Thioharnstoffe. Kocht man eine alkoholische Lösung von *Diphenylthioharnstoff* mit obiger Verbindung, bis keine Bildung von Schwefelquecksilber mehr stattfindet, so hinterläßt das alkoholische Filtrat beim Eindampfen salzs. *Triphenylguanidin* $CN_3(C_6H_5)_3H_2 . HCl + H_2O$, woraus die freie Base durch Ammoniak abgeschieden wird. Aus Alkohol krystallisirte sie in glänzenden langen Prismen vom Schmelzp. 143°. Die Zersetzung verläuft recht glatt nach der Gleichung:



$$CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + NC_6H_5 . Hg . HCl = CN_3(C_6H_5)_3H_2 . HCl + HgS.$$

Monophenylthioharnstoff zersetzt sich unter gleichen Verhältnissen viel langsamer, da sich zunächst noch Schwefel und Quecksilber enthaltende Zwischenproducte bilden; erst nach mehrtägigem Sieden ist die Entschwefelung nahezu vollkommen erreicht. Das Endproduct ist bei 147° schmelzendes *Diphenylguanidin*. Dasselbe Diphenylguanidin resultirte, als Forster vergleichsweise Diphenylsulfoharnstoff in derselben Art mit ge-

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 546; Compt. rend. 78, 1486. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 294. — (3) Dieser Bericht S. 744.

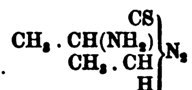
wöhnlichem weifsem Präcipitat entschwefelte. — Schliefslich wurde noch der aus Allylsenföl und Aethylamin dargestellte, nur schwer krystallisirende *Allyläthylthioharnstoff* einer Entschwefelung mit phenylirtem Präcipitat unterzogen. Dieselbe verlief nur langsam und lieferte zunächst ein aus Wasser umkrystallisirbares, in Tafeln anschiefsendes Salz, welches an trockener Luft leicht verwittert. Nach der Analyse besteht diese Verbindung aus den Elementen gleicher Moleküle *Allyl-Aethyl-Phenylguanidin und Quecksilberchlorid* :



$$CN_3(C_3H_5)(C_6H_5)(C_2H_5)H_2 . HgCl_2 .$$

Bezüglich der weiter aufgelösten und vollständig auseinander gezogenen Formeln verweisen wir auf die citirte Abhandlung.

In der Absicht, zu einer Synthese der Sulfoxalursäure resp. der Sulfoparabansäure zu gelangen (s. die in der citirten Notiz aufgestellten Reactionsschemata), liefs M. Nencki (1) Oxalsäureäther auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff einwirken; indefs die Reaction beschränkte sich auf die Bildung einer Molekularverbindung von Sulfoharnstoff mit Oxalsäureäther von der Zusammensetzung $(CSN_2H_4)_2C_2O_2(C_2H_5O)_2$. Dieser *Sulfoharnstoffoxalsäureäther* krystallisirt in wohl ausgebildeten klinorhombischen Prismen, die aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können, beim Kochen mit Wasser jedoch in ihre Componenten zerfallen; trocken erhitzt schmilzt er ungefähr bei 150°. Ammoniak zerlegt die Verbindung schon in der Kälte unter Bildung von Oxamid; erwärmt man mit Aldehydammoniak, so scheidet sich ebenfalls Oxamid ab und gleichzeitig entsteht die schon früher von Nencki (2) beschriebene Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs. Will man das Aldehydammoniak als eine Oxyamidoverbindung auffassen, so würde die rationelle Formel dieses Harnstoffderivates wie folgt zu schreiben sein :



$$\left.\begin{matrix} CS \\ CH_3 . CH(NH_2) \\ CH_3 . CH \\ H \end{matrix}\right\} N_3$$

d. i. *Monoamidodiäthylidensulfoharnstoff.*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 779. — (2) Dieser Bericht S. 505.

Behandelt man nach B. Peitzsch (1) Schwefelharnstoff mit der äquivalenten Menge von *Aethyloxalsäurechlorid*, so erhält man den noch näher zu untersuchenden Körper $C_4O_2SN_2H_8$; er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von *Chlorphenylsulfoharnstoff* $CS(N . C_6H_4ClH)_2$ wurden nach F. Beilstein und A. Kurbatow (2) aufser Chlorphenylsenföl C_6H_4ClNCS und Trichlorphenylguanidin (und Schwefel) noch folgende Verbindungen beobachtet: Chloranilin, *Chlorphenylharnstoff* und eine in Nadeln krystallisirende, bei 102 bis 103° schmelzende, in Natronlauge lösliche Schwefelverbindung. Der Chlorphenylharnstoff $CO(N . C_6H_4ClH)_2$ löst sich in kochender concentrirter Essigsäure, sich beim Erkalten daraus in glänzenden Blättchen abscheidend; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. *Trichlorphenylguanidin* $CH_2(C_6H_4Cl)_3N_3$ erhält man aus CS_2 in grofsen Krystallen vom Schmelzp. 115 bis 120°; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach F. Beilstein und A. Kurbatow (3) ist die von Ihnen bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsulfoharnstoff aufgefundene schwefelhaltige, bei 102 bis 103 schmelzende Verbindung (s. vorhergehendes Referat) als ein *Chlorphenylsulfoharnstoff-Alkoholat* erkannt worden, welches durch Phosphorsäureanhydrid in *Chlorphenylsenföl* übergeführt werden kann, in Nadeln krystallisirt und bei 102·5° schmilzt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) machten Mittheilungen über gechlortes Phenylsenföl und dessen Derivate und zwar zunächst in der Absicht, die Reaction Weith's, Ueberführung der Senföle in Säurenitrile, auch mit den Substitutionsproducten der Benzoësäure zu verknüpfen. Die Versuche wurden in der Parareihe begonnen. *Di-p-chlorphenylsulfoharnstoff* (das hierzuverwandte p-Chloranilin war durch Reduction von festem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 896. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 780 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1489.

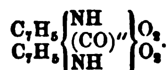
$C_6H_4 . Cl . NO_2$ bereitet) bildet glänzende weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 168° [166° Losanitsch (1)]. — *p-Chlorphenylsenföl* $CSN . C_6H_4Cl$ stellt man am Besten nach Hofmann's Verfahren, wie es auch Losanitsch gethan hat, dar durch Eintragen von Jod in die siedende alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs. Aber auch so ist die Ausbeute eine geringe in Folge vieler Nebenreactionen, denn aufser der Bildung von *Tri-p-chlorphenylguanidin* beobachteten Beilstein und Kurbatow noch das Auftreten von *Di-p-chlorphenylharnstoff*, *Chlorphenylsulfourethan* $CS{O . C_2H_5 \atop N . C_6H_4Cl . H}$ und als letztes Zersetzungsproduct des Sulfoharnstoffs in grofser Menge *Jodwasserstoff-p-Chloranilin*. Trägt man die theoretische Menge Jod in die kochende alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs ein, so entfärbt sich zuletzt die Flüssigkeit und durch Destillation mit Wasser läfst sich das Senföl abtreiben. Von etwas beigemengtem Sulfoharnstoff trennt man es durch kalten CS_2, worin das Senföl allein löslich. Aus Alkohol krystallisirt bildet das p-Chlorphenylsenföl lange glänzende, bei 45 bis 47° schmelzende Nadeln (40° Losanitsch). — Das rückständige Destillationswasser enthält nur jodwasserstoffs. p-Chloranilin; die noch bleibende Harzmasse kocht man mit Natronlauge so lange aus, so lange HCl noch Fällung erzeugt, worauf man die Alkalilösung mit HCl fällt und den Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt. So erhält man das p-Chlorphenylsulfourethan in bei 102·5° schmelzenden Nadeln. Direct entsteht es auch aus p-Chlorphenylsenföl und absolutem Alkohol bei 140°. Losanitsch hat diesen Körper für das chlorirte Triphenylguanidin gehalten, indem Er die 15 Proc. Schwefel darin übersah. — Die in Natronlauge unlösliche Harzmasse zieht man mit Alkohol aus. Den nun bleibenden Rückstand extrahirt man mit CS_2 zur Entfernung von S, worauf man ihn aus Eisessig umkrystallisirt und so Di-p-chlorphenylharnstoff in langen Nadeln erhält, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Vitriolöl löst sie

(1) Jahresber. f. 1872, 695.

unzersetzt. Erhitzt man sie auf 270°, so tritt theilweise Zersetzung und theilweise Sublimation ohne vorhergehende Schmelzung ein. — Der Alkoholextract der Harzmasse wird verdunstet und der Rückstand mit Aether überschüttet; es fällt das jodwasserstoffs. Salz des chlorphenylirten Guanidins als weifses Pulver nieder. Das ätherische Filtrat verdunstet man und übergiefst den Rückstand mit CS_2. Die filtrirte Lösung scheidet beim Stehen schöne Nadeln des freien Guanidins aus. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in H_2O unlöslich. Mit CS_2 auf 230° erhitzt zerfällt es in das Senföl und den Sulfoharnstoff. — Das p-Chlorphenylsenföl zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver unter Bildung eines Nitrils, das mit Kali gekocht reine *Parachlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt 230° liefert. Die Ausbeute an Säure war aber äufserst gering und es scheint, als wenn die Weith'sche Reaction bei den gechlorten Anilinen nur sehr schwierig vor sich ginge.

P. Griefs (1) hat vergeblich versucht, die nach Merz und Weith (2) durch Einwirkung von CS_2 auf Amidobenzoësäure dargestellte *Schwefelharnstoffbenzoësäure* mit Quecksilberoxyd bei alleiniger Gegenwart von Wasser zu entschwefeln, um zu der kürzlich von Rathke und Schäfer (3) beschriebenen *Harnstoffbenzoësäure* zu gelangen. Anders jedoch gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das in kochendem Wasser suspendirte Gemisch von Sulfoharnstoffbenzoësäure und Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es tritt nun sofort eine vollständige Entschwefelung ein und das sehr verdünnte Filtrat giebt kochend mit HCl übersättigt eine amorphe oder aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Fällung. Die so gewonnene Säure erwies sich als identisch mit der früher von Griefs (4) durch Erhitzen von *Uramidobenzoësäure* dargestellten *Carboxamidobenzoësäure* :

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 168; J. pr. Chem. [2] 9, 315. — (2) Jahresber. f. 1870, 785. — (3) Jahresber. f. 1873, 771. — (4) Jahresber. f. 1868, 710.



Griefs zeigt weiter, dafs bei Gegenwart von Ammoniak die Entschwefelung der Sulfoharnstoffbenzoësäure im Sinne des von Hofmann für das Sulfocarbanilid aufgeschlossenen Vorganges verläuft : $C_{15}H_{12}N_2O_4S + NH_3 = C_{15}H_{13}N_3O_4 + H_2S$. Zur Abscheidung der entstandenen Verbindung mufs man die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschufs versetzen, worauf sie als weifser, etwas gallertartiger, nach und nach in sehr kleine Nadeln übergehender Niederschlag ausfällt. Sie giebt mit Mineralsäuren Doppelverbindungen, desgleichen Metallsalze und charakterisirt sich dadurch als eine Amidosäure. Griefs fand die Verbindung identisch mit einer von Ihm (1) vor mehreren Jahren bei der Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure aufgefundenen Säure. Ihre Constitution ist jetzt als analog der des Diphenylguanidins zu betrachten und somit die Verbindung als eine *Dibenzguanidinsäure* zu bezeichnen von der Formel :



W. Weith (2) nimmt Seine (3) durch Entschwefelung des Phenylsenföles mit metallischem Kupfer (Kupferpulver) bei höherer Temperatur erreichte directe Ueberführung dieser Klasse von Verbindungen in die aromatischen Nitrile in Schutz gegen eine Bemerkung A. W. Hofmann's (4), welcher der besagten Methode vor Allem den Vorwurf macht, zu geringe Ausbeute zu liefern und weiter im Besonderen nicht den von Weith festgestellten Zersetzungsprocefs constatiren kann, vielmehr das Auftreten anderer Spaltungsproducte beobachtet (5). Betreffs der Einzelnheiten der gegenseitigen Ergebnisse und Ansichten müssen wir hierorts auf die citirten Abhandlungen ver-

(1) Jahresber. f. 1867, 411. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 722 u. 1017. — (3) Jahresber. f. 1873, 736. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 522. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 814 u. 1020.

weisen. Der Uebergang der aromatischen Isocyanüre in die Nitrile ist von Weith noch speciell für die Tolylreihe experimentell durchgeführt worden. Orthotoluidin wurde mittelst Chloroform und alkoholischem Kali in Isocyanür verwandelt, das Kali durch reine CO_2 ausgefällt und der Alkohol aus der filtrirten Lösung abdestillirt. Der Rückstand wurde unter Rückfluſs zum Sieden erhitzt. Schon nach einer halben Stunde hatte sich der fürchterliche Isocyanürgeruch verloren. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des beigemengten Toluidins mit salzs. Wasser destillirt. Das mit den Dampfen übergerissene farblose Oel erwies sich als *Orthotoluolnitril*, woraus die chemisch reine, bei 102° schmelzende *Orthotoluylsäure* dargestellt wurde. Die Ausbeute an Säure betrug 8·5 Proc. Von dem betreffenden Senföl aus stellt sich die Ausbeute an Orthotoluylsäure günstiger, durchschnittlich zu 30 Proc. Es ist diese Methode mithin ohne Zweifel die beste Darstellungsart für Orthotoluylsäure.

Zur Verallgemeinerung Ihrer Synthese aromatischer Säuren durch *Entschwefelung der Senföle* haben W. Weith und A. Landolt (1) auch das Verhalten des aus Parabromanilin (aus Acetanilid) hervorgehenden Senföls gegen Kupferpulver geprüft. Sie erhielten *Parabrombenzoësäure*, die über 250° schmolz. Die Ausbeute an Säure ist in diesem Falle gering; Beilstein machte die gleiche Erfahrung bei der analogen Reaction mit Chloranilin.

A. W. Hofmann (2) hat die Natur des ätherischen Oeles des Löffelkrautes (Cochlearia officinalis) aufgeschlossen und dasselbe als Butylsenföl erkannt. Aus einer genauen Vergleichung mit den aus den verschiedenen isomeren Butylalkoholen dargestellten Senfölen ging mit vollster Sicherheit hervor, daſs das *Löffelkrautsenföl* als das *Isosulfocyanat des secundären Butylalkohols* aufgefaſst werden muſs. Das aus secundärem Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) synthetisch aufgebaute Butylsenföl

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1746. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 508.

stellte eine farblose durchsichtige Flüssigkeit vom Volumgewicht 0·944 bei 12° und von dem charakteristischen Geruche des Cochleariaöles dar; es siedete bei 159·5°. Mit wässerigem Ammoniak einige Stunden lang auf 100° erhitzt verwandelt sich das Senföl in einen schön krystallisirten, bei 133° schmelzenden Sulfoharnstoff. Das natürliche Cochleariaöl siedete bei 159 bis 163°, sein in schönen weifsen Nadeln krystallisirendes Thiosinnamin schmolz bei 134°. Aus rohem Pflanzenöl schied Hofmann aufserdem noch durch Behandlung desselben mit concentrirter Schwefelsäure, Zersetzung des entstandenen Aminsulfates mit Kali und längere Berührung der befreiten Base mit frisch geprefstem Natriumdraht ein bei 63° siedendes *Butylamin* ab (1). — Das *Senföl des Isobutylalkohols* (Isobutylcarbinols) siedet bei 162° und hat bei 14° das Volumgewicht 0·9638; sein Sulfoharnstoff schmilzt bei 93·5°; das dem Senföl entsprechende Amin ist eine bei 65·5° siedende Flüssigkeit (2). Das aus normalem Butylcyanat dargestellte normale *Butylsenföl* siedet bei 167° und liefert mit Ammoniak einen langsam krystallinisch erstarrenden, bei 79° schmelzenden Harnstoff. — Versuche, auch das Senföl des tertiären Butylalkohols (Trimethylcarbinols) darzustellen, blieben unvollendet; Hofmann theilt aber bei dieser Gelegenheit Seine von Ihm bei der Darstellung des Amines des tertiären Alkohols gemachten Erfahrungen mit, worauf wir an dieser Stelle speciell verwiesen haben wollen.

Der Synthese des Cochleariaöles läfst A. W. Hofmann (3) die Darstellung des *Crotonylsenföles* folgen. Zur Darstellung des hierzu erforderlichen Crotonylamins wurde bei 148 bis 149°

(1) Dieses Butylamin wurde wieder in das Senföl zurückgeführt. Will man bei kleinen Mengen Substanz die volle Ausbeute an Senföl erzielen, so empfiehlt es sich mit gewogenen Quantitäten zu arbeiten, weil ein Ueberschufs von Sublimat viel Senföl zerstört. Man wägt das Amin am besten als Chlorhydrat, macht die Base frei, sättigt mit CS_2 bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und destillirt alsdann das Salz mit 1 Mol. Sublimat auf 2 Mol. Amin. Gerade die Hälfte des Amins bleibt in der Form von Chlorhydrat alsdann zurück. — (2) Jahresber. f. 1869, 684; f. 1870, 486. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 514.

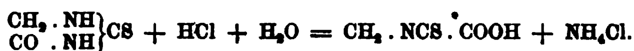
siedendes Butylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° behandelt. Schon nach einigen Stunden hat sich in den geschlossenen Röhren reichlich Bromammonium ausgeschieden. Aus der noch stark ammoniakalischen Alkohollösung wurde durch Zusatz von Wasser ein sehr flüchtiger bromhaltiger Körper ausgefällt, der sich bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° und selbst auf 200° nicht weiter veränderte. Nach den Erfahrungen in der Aethylenreihe war in dem Reactionsproducte des Butylenbromids mit Ammoniak ein sehr complexes Gemenge zu erwarten (neben Butylendiamin Dibutylendiamin und selbst butylenirte Triamine), allein die Zahl der auftretenden Körper mehrte sich in dem vorliegenden Falle noch durch ein additionelles Moment, nämlich durch die gleichzeitige Bildung einer Reihe von Monaminen, der Crotonylamine, aus dem Butylendibromid offenbar entstanden durch Abspaltung von BrH und subsequente Amidirung des entstandenen Monobromids. Die nach Behandlung des Reactionsproductes mit Alkali erhaltene basische Flüssigkeit siedete zwischen 80 und 300°. Da an eine Trennung dieser Basen durch fractionirte Destillation nicht zu denken war, so wurde das Rohproduct direct auf Crotonylsenföl weiter verarbeitet. Zu dem Ende wurde das Gemenge der Basen destillirt und von Zeit zu Zeit eine Probe mit Alkohol und CS_2 gekocht, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Sublimatlösung zur Senfölbildung erhitzt. Die über 120° siedenden Antheile konnten, da sie kein Senföl mehr gaben, nunmehr von der Verarbeitung ausgeschlossen werden. Das schliefslich aus den niedrig siedenden Antheilen gewonnene Senföl bildete eine farblose Flüssigkeit von scharfem, allylsenfölartigem, von dem des Löffelkrautes wesentlich verschiedenem Geruch, welche bei etwa 179° siedete. Mit starkem Ammoniak erstarrt das Crotonylsenföl zu einem schön krystallisirten, bei 85° schmelzenden Sulfoharnstoff (Allylthiosinnamin schmilzt bei 70°). — Aus der erzielten Ausbeute an Senföl zu schliefsen ist die Menge des nach dem beschriebenen Verfahren erzeugten Crotonylamins im Verhältnifs zur Quantität der gleichzeitig gebildeten Nebenproducte eine geringe zu nennen. Da Crotonylamin nur indirect

aus Butylenbromid ($C_4H_8Br_2$), direct aber durch Abspaltung von BrH aus Crotonylbromid (C_4H_7Br) entsteht, so wurde zunächst letzteres aus ersterem mit alkoholischem Kali isolirt. Das auf diesem Wege sehr leicht als bei 90° siedende Flüssigkeit zu gewinnende Crotonylbromid konnte aber auf keine Weise durch Ammoniak in Crotonylamin übergeführt werden. Da gleichzeitig sich der oben erwähnte, aus der Alkohollösung mit Wasser gefällte, sehr flüchtige bromhaltige Körper als Crotonylbromid erwies, so darf man nun schliefsen, dafs dann nur vom Butylenbromid aus Crotonylamin entsteht, wenn das Ammoniak mit der sich abspaltenden Crotonylverbindung in condicione nascendi zusammentrifft. — Bei analoger Behandlung des *Amylenbromids* gelangte Hofmann zu ganz ähnlichen Resultaten. — Versuche, die angestellt wurden zur Erlangung eines *Vinylsenföles*, sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Nach J. Volhard (1) läfst sich *Glycolylsulfoharnstoff* (2) nicht in glatter Reaction durch Quecksilberoxyd (-cyanid), Silberoxyd, Kupferoxyd und Ammoniak entschwefeln. Es scheidet sich zwar Schwefelmetall ab, die Producte des Processes sind aber schmierige, nicht leicht zu untersuchende Massen. Um gleichzeitige Oxydationswirkung auszuschliefsen, wurde nun zur Entschwefelung concentrirte wässerige schweflige Säure angewendet. Damit in verschlossenen Röhren auf 130 bis 150° erhitzt, giebt der Glycolylsulfoharnstoff nur zum Theil seinen Schwefelgehalt ab, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelsäure und reichlich viel Ammonsalz. Wird nur kurze Zeit erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit, ohne dafs sich bereits Schwefel abgeschieden hat, zu einem Krystallbrei, während die Mutterlaugen beträchtliche Mengen von Ammoniaksalz einschliefsen. Volhard beobachtete nun, dafs sich diese mit grofser Krystallisationsfähigkeit begabte Verbindung durch Einwirkung von Säuren überhaupt auf Glycolylsulfoharnstoff bildet. Es genügt

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 6; N. Rep. Pharm. 23, 144. — (2) Jahresber. f. 1878, 766.

hierzu, die wässerige Lösung des salzs. Glycolylsulfoharnstoffs während einiger Zeit im Sieden zu erhalten, um allen Harnstoff in den neuen Körper überzuführen. Die Reaction verläuft analog der Einwirkung der Säuren, resp. Alkalien auf Amide :



$$\left.\begin{matrix}CH_2 . NH\\ CO . NH\end{matrix}\right\}CS + HCl + H_2O = CH_2 . NCS . COOH + NH_4Cl.$$

Die Verbindung ist mithin eine Essigsäure, in welcher ein Atom H durch das dem Sulfocyan isomere Radical der Senföle ersetzt ist, also als eine *Senfölessigsäure* zu bezeichnen. Die Senfölessigsäure ist in heifsem Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sie krystallisirt in grofsen rhombischen Blättern, schmilzt und sublimirt schon unterhalb der Temperatur des siedenden Wassers und zeigt saure Reaction. Die Senfölessigsäure bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff in grofser Menge, wenn man der Mischung zuerst etwas Wasser zusetzt, dann vorsichtig anwärmt, die sich von selbst einleitende Reaction abwartet und schliefslich mit viel Wasser längere Zeit kocht. Das zum recht vollkommenen Gelingen dieser Darstellung einzuhaltende specielle Verfahren beschreibt Volhard sehr eingehend und sei hier darauf verwiesen.

Nach Untersuchungen von Eug. Sell und G. Zierold (1) entsteht *Isocyanphenylchlorid* durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsenföl. Zu diesem Zweck leitet man unter Abkühlung durch eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volum Chloroform einen langsamen Strom von Chlor so lange, bis die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht gelb gefärbt erscheint. Man destillirt nun Chloroform und gebildeten Chlorschwefel ab und fractionirt den Rückstand im Wasserstoffstrom. So erhält man eine schwere gelbliche, bei 211 bis 212° constant siedende Flüssigkeit von stechendem, äufserst unangenehmem, die Respirationsorgane heftig reizendem Geruch. Sell und Zierold nennen diesen neuen Körper Isocyanphenylchlorid, indem Sie

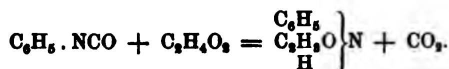
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1228.

ihm die folgende Formel : $C_6H_5\text{-}N{=}C\langle^{Cl}_{Cl}$ geben. Isocyanphenylchlorid und Eisessig reagiren schon beim bloſsen Vermischen unter Erwärmung und Entbindung von HCl und CO_2 auf einander ein. Die Reaction wird schlieſslich durch Erhitzen zu Ende geführt. Aus dem Reactionsproduct zieht heiſses Wasser bei 111 bis 112⁰ schmelzende Blättchen von Acetanilid aus. Das gleichzeitige Auftreten von Acetylchlorid (durch Auffangen desselben in Anilin nachgewiesen) bei der Reaction liefert den exacten Beweis, daſs diese in folgenden zwei Phasen verläuft :



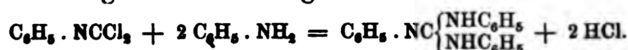
$$C_6H_5.NCCl_2 + C_2H_4O_2 = \underbrace{C_6H_5.NCO}_{\text{Phenylcyanat}} + HCl + C_2H_3OCl$$

und



$$C_6H_5.NCO + C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Isocyanphenylchlorid und Silberoxyd (scharf getrocknet) zersetzen sich heftig von selbst unter Bildung von Phenylcyanat. Schwefelwasserstoff führt Isocyanphenylchlorid vollständig wieder in Phenylsenföl zurück. Mit Anilin erfolgt eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung :



$$C_6H_5.NCCl_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NC\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. + 2\,HCl.$$

Das salzs. Salz der entstehenden Base, *einer Isomeren des Triphenylguanidins,* krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen weiſsen Blättern (Schmelzpunkt 207⁰). Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100⁰ erwärmt liefert Isocyanphenylchlorid Diphenylharnstoff; mit Methyl- und Aethylalkohol unter Abspaltung von HCl und Chlormethyl(-äthyl) die Urethane der Phenylreihe : $CO\left\{\begin{matrix}O.CH_3\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$ und $CO\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$. Wässeriges Ammoniak erstarrt mit reinem Isocyanphenylchlorid zu einem indifferenten Harz. Als eine Probe von Isocyanphenylchlorid, in der nur der Chlorschwefel und das Chloroform entfernt waren, mit wässerigem Ammoniak digerirt wurde, setzten sich nach dem Erkalten der das entstandene Harz umgebenden Flüssigkeit schöne weiſse, leicht rein zu erhaltende Krystallblättchen ab. Die analytischen Resultate weisen für diesen Körper auf die

Formel : $C_6H_4Cl . NC\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$ hin und mufs zur Erklärung seiner Bildung die Gegenwart eines gechlorten Isocyanphenylchlorids in dem zur Verwendung gelangten Rohmaterial angenommen werden. Mit festem Kali der Destillation unterworfen liefert er Chloranilin.

Guanidine.

J. Volhard (1) hat die Entstehung von *Guanidin aus Rhodanammonium* unter dem Einflusse hoher Temperaturen entdeckt. *Sulfoharnstoff:* Die Bildung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin aus Sulfoharnstoff bei der Rhodanammonschmelze ist die Ursache der geringen Ausbeute an Sulfoharnstoff, ebenso wie die Eigenschaft des letzteren, bei 160 bis 170° wieder in Rhodanammonium zurück verwandelt zu werden. Um eine gute Ausbeute an Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium zu erhalten, ist es erforderlich, dasselbe nicht über seinen Schmelzpunkt hinaus zu erhitzen. Die erhaltene zerriebene Schmelze extrahirt man mit $^2/_3$ ihres Gewichtes an kaltem Wasser, welches gerade ausreicht, alles Rhodanammonium aufzunehmen und verhältnifsmäfsig nur wenig Sulfoharnstoff löst. Auf die Aufführung einer Anzahl beachtenswerther Eigenschaften des Sulfoharnstoffs sei hier verwiesen. — *Guanidin aus Rhodanammonium resp. Sulfoharnstoff.* Um das Rhodanammonium in Guanidin überzuführen ist es nicht nöthig, die Hitze über 170° zu steigern, weil gerade bei dieser niederen Temperatur allem Anschein nach die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch mufs das Erhitzen etwa 100 bis 120 Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa 180 bis 190°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden. Der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 92; J. pr. Chem. [2] 9, 10; N. Rep. Pharm. 23, 148.

Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus *rhodanwasserstoffs. Guanidin* (durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol zu reinigen). Gasförmige Zersetzungsproducte (wie CS_2 u. s. w.) treten bei Innehaltung der obigen Temperaturgrenzen nicht auf. Das zweite bei der Rhodanammonium schmelze als krystallinisches Sublimat auftretende Zersetzungsproduct erwies sich als *sulfokohlens. Ammoniak* (Salz Zeise's). Die Ausbeute an Guanidin hatte ein so vollständig befriedigendes Ergebnifs, dafs man nunmehr diesen Körper mit geringer Mühe und kaum nennenswerthen Kosten in jeder Menge gewinnen kann. Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungsvorganges anlangt, so ist wohl zunächst ein Uebergang des Rhodanammoniums in Sulfoharnstoff anzunehmen. Letzterer verliert nun beim Erhitzen die Elemente des H_2S, um in Cyanamid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Rhodanammonium zu Rhodanguanidin vereinigt. Diese letztere Annahme, die Vereinigung von Cyanamid mit Rhodanammon zu Rhodanguanidin hat Volhard durch das Experiment geprüft und bestätigt gefunden. Die Bildung endlich des Zeise-schen Salzes erklärt sich daher, dafs der aus dem Sulfoharnstoff sich abspaltende H_2S sofort mit einem anderen Theil des Rhodanammoniums zu sulfokohlens. Ammon zusammentritt. — Um aus dem erhaltenen rhodanwasserstoffsauren Guanidin andere Salze zu gewinnen, versetzt man dessen Lösung mit kohlens. Kali (auf 100 Thl. Rhodanguanidin 58 Thl. reines Kaliumcarbonat), dampft stark ein und extrahirt nun alles Rhodankalium durch Auskochen mit Weingeist (200 Thl.), filtrirt und wäscht sorgfältig mit Alkohol nach. Zurück bleibt kohlens. Guanidin, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser von den letzten Spuren noch anhaftenden kohlensauren Kali's befreien kann.

Gleichzeitig mit Volhard erhielt G. Delitsch (1) *Guanidin* durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium. Erhitzt man Rhodanammon im Oelbade auf etwa 220°, so entweichen

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 1; 8, 240; G. Delitsch, Jahresber. f. 1873, 687.

Ströme von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff. In Folge secundärer Bildung treten aufserdem die charakteristischen Krystalle des von Zeise beschriebenen trisulfocarbonsauren Ammoniaks auf; auch Rhodanammonium läfst sich in der Vorlage nachweisen. Der Rückstand im Kolben besteht zur Hauptsache aus Rhodanguanidin, mit nur noch geringen Mengen von Rhodanammonium und Sulfoharnstoff verunreinigt. Die Reaction scheint bei dieser hohen Temperatur (s. oben Volhard) nach folgender Gleichung zu verlaufen :



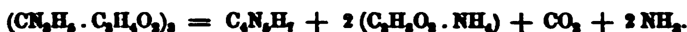
$$\left(CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\right)_2 = NH{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.CN\text{-}SH + 2\,NH_3 + CS_2.$$

Die Rohschmelze von Rhodanguanidin wird so lange aus Wasser umkrystallisirt, bis Thalliumoxydlösung damit rein weifses Rhodanthallium fällt. *Rhodanguanidin* bildet grofse, farblose, biegsame Blätter von eigenthümlichem Fettglanz; leicht löslich in Wasser und Alkohol; Schmelzp. 118°; über 150° erhitzt tritt Zersetzung ein unter Ammoniakentwicklung und Hinterlassung von Melam. Alle anderen Salze müssen vom Rhodanguanidin aus durch doppelte Umsetzung isolirt werden.

H. Nencki (1) machte Mittheilungen über *Guanamin*, eine neue, durch Erhitzen von essigs. Guanidin entstehende Base. Zu ihrer Darstellung erhitzt man trockenes essigs. Guanidin auf dem Sandbade in einem Fractionirkölbchen. Zunächst geht etwas Wasser und Essigsäure über; später folgt eine reichliche Entwicklung von Ammoniak, bis endlich die kochende Flüssigkeit eine constant bleibende Temperatur von 228 bis 230° angenommen hat. Man erhält sie etwa 1/4 Stunde bei dieser Temperatur, läfst hierauf erkalten und extrahirt mit heifsem Wasser, das nach Hinterlassung eines geringen amorphen Restes (2) beim Erkalten zu einer Gallerte, dem essigs. Salze

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 775, 1584. — (2) Eine dem Ammelin ähnliche Substanz; giebt mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das beim Erhitzen des essigs. Guanidins übergehende Destillat, hauptsächlich aus essigs. Ammon bestehend, scheidet schon während des Erhitzens und noch mehr nach dem Abkühlen der Flüssigkeit rhombische Krystalle aus, die mit Kali erwärmt NH_3 entwickeln und in Guanamin übergehen.

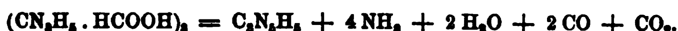
der neuen Base, gesteht. Aus dem abfiltrirten und gut abgepreſsten Salz setzt man die Base mit Kali- oder Natronlauge in Freiheit. 50 g ursprünglich kohlens. Guanidin geben bei gut gelungener Operation 10 g der neuen Substanz. Als Nebenproducte treten bei dieser Reaction essigs. Ammon, Ammoniak und Kohlensäure auf, was auf folgende Zersetzungsgleichung deutet :



$$(CN_3H_5 . C_2H_4O_2)_2 = C_4N_5H_7 + 2(C_2H_3O_2 . NH_4) + CO_2 + 2NH_3.$$

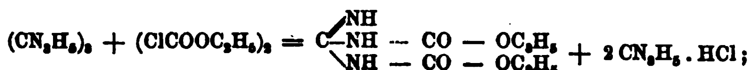
Das gleichzeitig auftretende Wasser wird aus dem essigsauren Ammon durch Acetamidbildung eliminirt. Das Guanamin hat die Formel $C_4N_5H_7$ und ist eine schwache Base, die mit Säuren und Salzen gut krystallisirende Verbindungen giebt. Sie ist in Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem, sehr leicht aber in heiſsem Wasser, woraus sie in perlmutterglänzenden Blättern, mitunter auch rhombischen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie aber schon beim Trocknen an der Luft wieder verlieren. Guanamin wird von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt; concentrirte Säure giebt damit ein tief gelb gefärbtes Product, das aus verdünnter Lösung durch Ammoniak in amorphen Flocken fällt; beim Kochen mit starker Kalilauge erleidet das Guanamin Zersetzung unter Entbindung von Ammoniak. Das Guanamin ist geschmack- und geruchlos; auch ist es nicht giftig (es passirt den thierischen Organismus zum gröſsten Theil unverändert); es schmilzt bei 265° und sublimirt zum Theil ohne Zersetzung. — *Formoguanamin* entsteht in ähnlicher Weise aus ameisens. Guanidin, wie Guanamin resp. *Acetoguanamin* aus essigs. Guanidin. Sobald die Temperatur der Schmelze des ameisens. Salzes 200° erreicht hat, erhitzt man noch so lange, bis Ausscheidung von Krystallen eintritt. Nach wenigen Minuten läſst man erkalten und versetzt mit dem gleichen Volum kalten Wassers. Die zurückbleibende Base wird nun in heiſsem Wasser gelöst und durch Zusatz einer conc. Lösung von Oxalsäure in das in kaltem Wasser unlösliche oxals. Salz verwandelt, woraus sie mit Aetzkali in weiſsen rhombischen Nadeln abgeschieden werden kann. 56 g ameisens.

Salz geben etwas über 9 g der freien Base, entsprechend nahezu 50 Proc. der theoretischen Ausbeute. Da bei dieser Operation Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und Kohlenoxyd als Spaltungsproducte auftreten, so entspricht der Verlauf der Reaction der Gleichung :



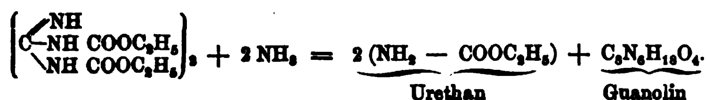
$$(CN_3H_5 . HCOOH)_3 = C_3N_5H_5 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,CO + CO_2.$$

Das Formoguanamin hat die Formel $C_3N_5H_5$. Es ist eine schwache Base, leicht löslich in heifsem Wasser und nur wenig in Alkohol, die mit Säuren leicht lösliche krystallisirende Salze (das oxals. Salz ist sehr schwer löslich) liefert. Sie schmilzt noch nicht bei 350° und krystallisirt aus Wasser wasserfrei. — *Chloressigs. Guanidin* auf 170° erhitzt verkohlt zum Theil stark, theilweise bleibt es unverändert; ein Glycolylguanamin aber hatte sich nicht gebildet. — Nencki hat auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Guanidin in den Kreis Seiner Untersuchungen gezogen. Zu diesem Zweck wurde zu einer concentrirten alkoholischen, in einem Kölbchen befindlichen Lösung der freien Base unter Abkühlung allmählich Chlorkohlensäureäther hinzugesetzt. Die sich ausscheidenden Krystallnadeln sind der *Guanidodikohlensäureäther* :



$$(CN_3H_5)_3 + (ClCOOC_2H_5)_2 = C\begin{cases} NH \\ NH - CO - OC_2H_5 \\ NH - CO - OC_2H_5 \end{cases} + 2\,CN_3H_5 . HCl;$$

Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten nur salzs. Guanidin. Der Guanidodikohlensäureäther ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; auch in verdünntem Weingeist in der Wärme ziemlich löslich und am besten daraus krystallisirbar. Schmelzp. 162°. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen ihn leicht. Interessant ist sein Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak; damit im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt erhält man nicht Guanidodikohlensäurediamid, sondern *Guanolin*, gemäfs der Gleichung :



$$\left(C\begin{cases} NH \\ NH\ COOC_2H_5 \\ NH\ COOC_2H_5 \end{cases}\right)_2 + 2\,NH_3 = \underbrace{2\,(NH_2 - COOC_2H_5)}_{\text{Urethan}} + \underbrace{C_8N_6H_{18}O_4}_{\text{Guanolin}}.$$

Die Bildung dieser neuen Base beruht somit auf einer einfachen Addition des Guanidins zu Guanidodikohlensäureäther. — Ihre Entstehung wurde auch einmal beobachtet, als Nencki eine wässerige Lösung von Guanidin (sie enthielt etwas Ammoniak) mit Chlorkohlensäureäther behandelte. Das Guanolin krystallisirt aus wässeriger oder weingeistiger Lösung in rhombischen Blättern mit 1 Atom Krystallwasser. Die wasserhaltige Base schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 114 bis 115°. — Nach allem hier Mitgetheilten beruht die Entstehung des Formo- sowie des Acetoguanamins auf einer Synthese, die unter den bekannten synthetischen Methoden zur Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen kein Analogon hat. Einfaches Austreten von NH_3 (resp. der Amidogruppen) und daraus hervorgehende Bindung der befreiten Kohlenstoffvalenzen erzeugen hier Verbindungen mit 3 (das Formoguanamin) und mit 4 (das Acetoguanamin) Kohlenstoffatomen im Molekül. — Am Schlufs der Abhandlung entwickelt Nencki Seine vorläufigen Ansichten über die beiden eben genannten Basen zukommenden Structurformeln.

E. Baumann (1) hat *Sarkosin* auf *salzs. Guanidin* in der Hitze einwirken lassen. Während Harnstoff und Guanidin in diesem Falle unter Ammoniakabspaltung zu Dicyandiamidin (2) zusammentreten, bildet sich bei der erstgenannten Reaction nur eine Verbindung von salzs. Guanidin und Sarkosin, und nicht, wie theoretisch zu erwarten, Kreatin. Dieselbe Verbindung entsteht bereits, wenn man eine alkoholische Lösung von salzs. Guanidin eine Zeit lang mit Sarkosin kocht. *Salzs. Guanidin-Sarkosin* ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich daraus in schönen tafelförmigen Krystallen aus, welche aber unter geeigneten Umständen wieder leicht in ihre Componenten zerfallen (so z. B. durch Platinchlorid, Quecksilberoxyd u. s. w.).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1151. — (2) Dieser Bericht S. 788.

Beim Digeriren von kohlensaurem Guanidin mit Benzoësäureanhydrid bei 100° erhielt David Mc. Creath (1) einen dibenzoylirten Harnstoff (Schmelzp. 210°), welcher identisch ist mit dem von E. Schmidt (2) aus Benzamid und flüssigem Phosgen dargestellten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung :



$$CH_5N_3 + (C_7H_5O)_2O = H_3N + CH_2(C_7H_5O)_2N_2O.$$

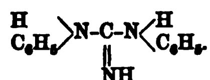
Dibenzoylharnstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln; beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure spaltet er sich in Benzoësäure und Ammoniak.

A. Brückner (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Nitroderivate des Sulfocarbanilids fortgesetzt. Die Dinitroverbindung, welche Er aus Nitranilin (aus Dinitrobenzol) und Schwefelkohlenstoff schon früher erhielt, bildet sich bedeutend leichter, wenn nach der Methode von Merz und Weith 1 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Nitranilin zu der alkoholischen Lösung von Nitranilin und Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt wird (CS_2 mufs im Ueberschufs da sein). Es ist Brückner nicht gelungen, das bei der Spaltung des Dinitrosulfocarbanilids in Aussicht gestellte Nitrophenylsenföl aufzufinden, Er bekam neben Nitranilin nur Harze. — Die Entschwefelung des *Dinitrosulfocarbanilids* mittelst Bleioxyds gab zwar ein *Dinitrocarbanilid*, doch ist dasselbe nicht ganz rein erhalten worden (kleine gelbe Nadeln von über 100° liegendem Schmelzpunkte). — Die Entschwefelung in Gegenwart von Ammoniak gab ein *Dinitrodiphenylguanidin*, welches durch Ausziehen mit HCl aus dem harzigen Reactionsproducte isolirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt bildet es kleine gelbe glänzende, bei 190° schmelzende Blättchen; kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das *Mononitrosulfocarbanilid* ist am besten durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Nitranilin und Phenylsenföl und Digeriren der geschmol-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1739. — (2) Jahresber. f. 1872, 690. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1234. — (4) Jahresber. f. 1873, 775.

zenen Masse bei 100° zu erhalten. Es krystallisirt in gelben Krusten oder kleinen Nadeln und schmilzt bei 145°. Mit Bleioxyd entschwefelt liefert es ein in hellgelben Nadeln krystallisirtes, bei 187° schmelzendes *Mononitrocarbanilid*. In Gegenwart von Ammoniak entschwefelt giebt das Mononitrosulfocarbanilid eine gelbe krystallinische Base vom Schmelzp. 131 bis 132°, ein *Mononitrodiphenylguanidin*. In Gegenwart von Anilin entschwefelt giebt es gleichfalls eine Base : ein *Mononitrotriphenylguanidin*, von dem jedoch nur das Platindoppelsalz analysirt wurde.

W. Weith und B. Schröder (1) haben auf Grund umfassender Untersuchungen über die verschiedenen Diphenylguanidine nachgewiesen, daſs die seither als α- und β-Diphenylguanidine unterschiedenen Basen identisch sind, daſs überhaupt bis jetzt nur ein Diphenylguanidin existirt und daſs dieses mit gröſster Wahrscheinlichkeit als symmetrisches oder *α-Diphenylguanidin* betrachtet werden muſs, constituirt also nach der Formel :



A. W. Hofmann (2) hat die Darstellung des *Diphenylguanidins* aus Anilin und Chlorcyan von Neuem ausgeführt und bestätigt das von Weith und Schröder gewonnene Resultat (s. vorigen Abschnitt). Hofmann knüpft hieran einige Betrachtungen über die Natur der von Ihm 1848 entdeckten, *Melanilin* genannten und später als Diphenylguanidin erkannten Base vom Sohmelzpunkt 131°. Schlieſslich berichtigt Hofmann eine früher von Ihm gemachte Beobachtung (3) dahin, daſs bei der Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin nicht Diphenylguanidin, sondern einfach Diphenylharnstoff gebildet wird. Ein Theil des Guanidinsalzes war also in diesem Falle unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 937. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 947. — (3) Jahresber. f. 1868, 683.

Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung in Harnstoff übergegangen, welcher sich alsdann durch das Anilin phenylirt hatte. Diese Versuche wurden übrigens mit einem aus Chlorpikrin und Ammoniak gewonnenen Guanidinsalze dargestellt, welchem hartnäckig eine kleine Menge gelber klebriger Materie anhaftete. Als Hofmann den Versuch mit einem nach Volhard's neuer Methode dargestellten völlig trockenen Präparate wiederholte, wurde der Diphenylharnstoff nicht wieder erhalten.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170 bis 180° hat A. W. Hofmann (1) *Tetraphenylmelamin* dargestellt. Der so erhaltene Harzkuchen wird in Alkohol gelöst und nun die Lösung entweder verdampft, oder mit Wasser gefällt. Der auf die eine oder die andere Art gewonnene Körper erstarrt, der Ruhe überlassen, allmählich krystallinisch, oft erst nach langer Zeit. Erwärmung, Lösung der Verbindung in Alkohol und Wiederfällen mit Wasser oder Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkali kann diese Umwandlung wesentlich beschleunigen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des zur Krystallmasse gewordenen Rohproductes aus Alkohol erhält man meist radial vereinigte und schliefslich verfilzte Nadeln, welche in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind und bei 217° schmelzen. Sie besitzen die Formel $C_{27}H_{22}N_6$ und können als ein 4 fach phenylirtes Melamin aufgefafst werden, entstanden nach der Gleichung :



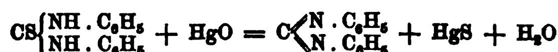
$$\underbrace{3\,C_{13}H_{13}N_3}_{\text{Diphenylguanidin}} = \underbrace{C_3H_2(C_6H_5)_4N_6}_{\text{Tetraphenylmelamin}} + \underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + NH_3.$$

Das Chlorhydrat dieser Base bildet längliche rhombische Prismen, das Platinsalz rhombische Nadeln, das salpetersaure Salz feine Nadeln. Siedende Salzsäure läfst Tetraphenylmelamin völlig unverändert; Triphenylmelamin zersetzt sich schon beim blofsen Aufkochen damit unter Wasseraufnahme in Ammoniak und cyanursaures Phenyl. — Im Anschlufs an diese Versuche hat Hofmann noch das *Ditolylguanidin* dargestellt durch Ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1786.

schwefelung des Ditolylsulfoharnstoffs (Schmelzp. 176°) in Gegenwart von Ammoniak. Diese Substanz, eine schöne, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 168° schmelzende Base, ist offenbar identisch mit dem von Wilson (1) durch Einwirkung des Chlorcyans auf Paratoluidin erhaltenen Körper. Das Ditolylguanidin verhält sich erwärmt genau wie das Diphenylguanidin. Unter Entwicklung von Ammoniak hinterbleibt ein allmählich, wenn auch langsam krystallinische Structur annehmendes Harz, welches sich wohl bei näherer Untersuchung als ein *tetratoluylirtes Melamin* ausweisen wird. Das salzs. Salz dieser Base bildet feine concentrisch vereinigte Nadeln.

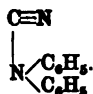
Trägt man, nach W. Weith (2), in eine heifse Benzollösung von Sulfocarbanilid allmählich Quecksilberoxyd im Ueberschufs ein und filtrirt nach beendeter Einwirkung, so enthält die Flüssigkeit einen äufserst leicht löslichen Körper, der beim vollständigen Verdunsten des Benzols als farbloser oder schwach gelblicher Syrup zurückbleibt und allmählich glasig erstarrt. Er wurde durch Destillation gereinigt. Diese schwer verbrennliche Verbindung besitzt die Formel $C_{13}H_{10}N_2 = C\langle{N . C_6H_5 \atop N . C_6H_5}$. Weith nannte sie *Carbodiphenylimid* (Diphenylcarbimid). Durch die Reaction :



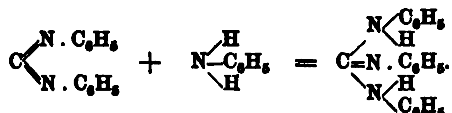
$$CS\left\{{NH . C_6H_5 \atop NH . C_6H_5}\right. + HgO = C\langle{N . C_6H_5 \atop N . C_6H_5} + HgS + H_2O$$

bestätigt Weith Seine Vermuthung, dafs das Verhalten der zweifach substituirten Harnstoffe gegen Metalloxyde genau entsprechend ist demjenigen der einfach substituirten, dafs also in erster Linie in beiden Fällen immer ein substituirtes Cyanamid entsteht. Erst durch Wasseraufnahme geht alsdann dieses in den zugehörigen Harnstoff über. Bei obiger Reaction konnte nur die Bildung sehr geringer Spuren von Carbanilid nachgewiesen werden. Seiner Bildung und seinen Reactionen nach ist das Carbodiphenylimid (diphenylirtes Carbodiimid) isomer mit dem eigentlichen Diphenylcyanamid :

(1) Jahresber. f. 1850, 442. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 10.



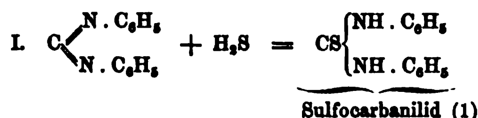
Beim Erhitzen verbreitet das Carbodiphenylimid einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch, mit viel Luft verdünnt an Zimmt erinnernd (1). Das salzs. Salz (durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung der Base erhalten) ist ein blendend weifser krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_{13}H_{10}N_2 . HCl$. Beim Stehen über Schwefelsäure polymerisirt sich allmählich das Carbodiphenylimid zu einer zuerst porcellanartigen, später krystallinischen Masse, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wird. Nach wiederholtem Auskochen mit Benzol schmilzt diese Verbindung bei 168 bis 170°. — Mit Wasser geht das Carbodiphenylimid in Diphenylharnstoff über, wobei die Gegenwart von Säuren nicht erforderlich ist; man erreicht seinen Zweck schon durch anhaltendes Kochen mit wässerigem Weingeist. — Anilin und Carbodiphenylimid (resp. das salzs. Salz, desgleichen auch das polymerisirte, bei 168 bis 170° schmelzende Product) vereinigen sich direct zu *α-Triphenylguanidin* nach der Gleichung :



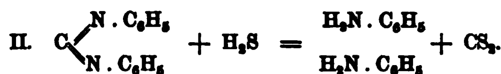
Auch mit Ammoniak verbindet sich das Carbodiphenylimid mit gröfster Leichtigkeit, wahrscheinlich zu Diphenylguanidin. — *H_2S gegen Carbodiphenylimid.* Erhitzt man die geschmolzene Base im H_2S-Strom auf ca. 170°, so wird hierbei nur ein Theil derselben in Sulfocarbanilid verwandelt, während ein anderer Theil einer tiefer greifenden Zersetzung verfällt, als deren Producte Weith Anilin, Schwefelkohlenstoff und α-Triphenylgua-

(1) Genau dasselbe beobachtet man bei der Destillation des α-Triphenylguanidins. Wahrscheinlich zerfällt dieses hierbei in Carbodiphenylimid und Anilin, welche sich beim Erkalten wieder zu Triphenylguanidin vereinigen (siehe unten).

nidin nachwies. Als einfachster Ausdruck dieser Zersetzung müssen somit die folgenden Gleichungen betrachtet werden:



und



Die Bildung des α-Triphenylguanidins erklärt sich einfach durch die Einwirkung von entstandenem Anilin auf noch unzersetztes Carbodiphenylimid. — Die gleichen Producte wie oben liefert das salzs. Salz der Base, nur erhält man aufserdem Ströme von HCl und etwas Phenylsenföl, das seine Entstehung der Einwirkung der Salzsäure auf Sulfocarbanilid verdankt. — Auffallende Aehnlichkeit in den Reactionen theilt das Carbodiphenylimid mit dem einfachen Cyanamid; auf Grund dieser Analogie gewinnt dann die Structurformel $C\langle^{NH}_{NH}$ für das Cyanamid einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

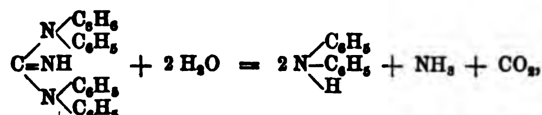
Bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf geschmolzenes Diphenylamin erhielt W. Weith (2) *Tetraphenylguanidin* (das erste tetrasubstituirte Guanidin); bei Anwendung sehr hoher Temperaturen findet sich neben einer geringen Menge der neuen Base ein *polymeres Diphenylcyanamid* in beträchtlicher Menge. Auf eine Lösung von Diphenylamin in Benzol ist Chlorcyan ohne jede Wirkung. Zur Darstellung des Tetraphenylguanidins erhitzt man Diphenylamin im Oelbade auf 150 bis 170° und leitet während einiger Stunden reines Chlorcyangas ein. Man löst nun in Alkohol, versetzt mit HCl und giefst die Lösung in viel Wasser zur Entfernung des unver-

(1) Uebrigens kann Sulfocarbanilid, wie Weith und Merz beobachteten, auch durch Einwirkung von H_2S auf α-Triphenylguanidin entstehen. Der Einwirkung des CS_2 bei hoher Temperatur auf mitentstandenes Anilin schreibt Weith nur untergeordnete Bedeutung zu. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 843.

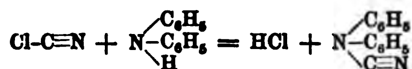
änderten Diphenylamins. Die filtrirte, stark eingedampfte Lösung scheidet beim Erkalten eine Oelschicht ab, die allmählich zu grofsen Krystallen von salzs. Tetraphenylguanidin erstarrt. Man scheidet die freie Base mit Natronlauge ab und krystallisirt sie aus Ligroïn um. Das Tetraphenylguanidin krystallisirt in grofsen wohlausgebildeten, lebhaft diamantglänzenden octaëdrischen Formen des orthorhombischen Systems. Die Krystalle stellen Pyramiden dar, mit denen bisweilen noch Quer- und Längsflächen combinirt sind (nach Kenngott). Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; Schmelzp. 130 bis 131° (1). Beim Ausfällen aus ihren Salzlösungen mit Natron verhält sie sich genau so wie α-Triphenylguanidin. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und durchgängig gut krystallisirend. Das *salzs. Salz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in (wahrscheinlich) rhombischen Tafeln mit 5 Molekülen H_2O; es verwittert an der Luft. Seine Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid fällt daraus einen rostfarbenen Niederschlag, der sich nach längerer Zeit in grofse gelbe hexagonale Tafeln eines *Eisendoppelsalzes* verwandelt. Das *Platindoppelsalz* ist ein hellgelber Niederschlag, der aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich, in glänzenden Blättchen krystallisirt. Das *Nitrat* krystallisirt aus siedendem Wasser in langen atlasglänzenden, büschelig gruppirten Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das *schwefels. Salz* ist ebenfalls sehr schwer löslich in kaltem Wasser; es bildet feine Nadeln. Das *Jodhydrat* krystallisirt aus heifsem Wasser in langen farblosen Nadeln. *Tetraphenylguanidinchlorat* stellt einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag dar. Es ist so schwer löslich, dafs es aus einprocentigen Guanidinsalzlösungen durch Zusatz von Kaliumchlorat herausfällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salz in der Kälte schön ziegelroth, indem die Lösung eine erst violette, später blaue Färbung annimmt. Chroms. Kalium

(1) Die Schmelzpunkte der symmetrischen phenylirten Guanidine nehmen mit der Anzahl der Phenylgruppen ab. Di- 147°, Tri- 143° u. Tetraphenylguanidin 130°.

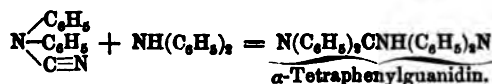
fällt Tetraphenylguanidinsalzlösungen hellgelb amorph. Chlorwasser und Chlorkalk bewirken in der Lösung des salzs. Salzes dicke weifse Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Base in der Kälte farblos, beim Erhitzen färbt sich die Lösung roth-violett. CS_2 ist ohne Wirkung auf die Base, selbst bei 180°. — *Verhalten des Tetraphenylguanidins gegen Kali.* Erhitzt man das salzs. Salz mit festem Kalihydrat im Paraffinbade, so beginnt schon bei 200° Zersetzung. Als Spaltungsproducte traten nur Ammoniak und Diphenylamin auf; auf gleichzeitig frei werdende CO_2 wurde nicht geprüft. Die letztere konnte aber bequem nachgewiesen werden bei der Zersetzung der Base mit HCl in geschlossenen Röhren (erst bei 330 bis 340° ist die Umwandlung eine vollständige). Die anderen Spaltungsproducte sind hierbei dieselben wie oben. Somit verläuft also die Reaction für beide Fälle nach folgender Gleichung :



d. h. das bei der Einwirkung von Chlorcyan auf nicht zu hoch erhitztes Diphenylamin entstehende Tetraphenylguanidin enthält die Benzolreste symmetrisch im Molekül vertheilt und es ist mithin als ein α-Tetraphenylguanidin zu bezeichnen. Seine Entstehung erklärt sich im Sinne der nachfolgenden Gleichungen :

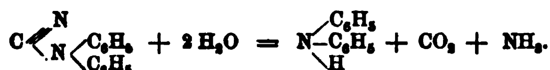


und



Läfst man die Einwirkung des Chlorcyans bei sehr hoher Temperatur (250°) auf Diphenylamin vor sich gehen, so ensteht als Hauptproduct in reichlicher Menge ein als *polymeres Diphenylcyanamid* aufzufassender Körper, neben nur wenig Tetraphenylguanidin und unverändertem Diphenylamin. Der-

selbe kann durch Behandeln mit Alkohol leicht farblos und rein erhalten werden. Er unterscheidet sich sowohl durch seine Eigenschaften als auch durch seine Reactionen ganz wesentlich von dem mit ihm gleich zusammengesetzten Carbodiphenylimid (s. weiter oben). Die Verbindung krystallisirt in lebhaft glänzenden stumpfen Rhomboëdern; Schmelzp. 292°; unlöslich in Wasser, wird auch von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur spurenweise aufgenommen. In heifsem Terpentinöl löst sie sich etwas und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Zum Theil bei sehr hoher Temperatur destillirbar, theilweise aber in Benzonitril, Kohle u. s. w. zerfallend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenylcyanamid mit prächtig jodvioletter Färbung (dieselbe Reaction zeigt die Sulfosäure des Diphenylamins). Zur Sicherstellung der Constitution dieses Diphenylcyanamids studirte Weith dessen Verhalten gegen Säuren und Alkalien. In zugeschmolzenen Röhren mit HCl während fünf Stunden auf 250° erhitzt, war Zersetzung zu CO_2, NH_3 und Diphenylamin eingetreten; denselben Erfolg erzielte die Behandlung mit festem Kali bei hoher Temperatur. Damit wurde bewiesen, dafs auch im polymerisirten Diphenylcyanamid, wie im α-Tetraphenylguanidin, die Benzolreste symmetrisch im Molekül gruppirt stehen und die eben erwähnten Umsetzungen auf nachstehende Gleichungen zurückgeführt werden müssen:



$$C{\equiv}N \cdot N(C_6H_5)_2 + 2\,H_2O = N(C_6H_5)_2H + CO_2 + NH_3.$$

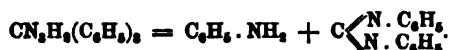
Das mit dem polymeren Diphenylcyanamid isomere Carbodiphenylimid, sowie dessen Polymeres liefern unter genau gleichen Bedingungen mit HCl die ihrer (ihnen von Weith angewiesenen) Constitution entsprechenden Spaltungskörper: Anilin und CO_2. — Dafs das aus Chlorcyan und Diphenylamin bei hoher Temperatur entstehende Diphenylcyanamid ein Polymeres und zwar aller Analogie nach $(C_{13}H_{10}N_2)_3$, d. h. *Perphenylmelamin* ist, beweist sein Verhalten gegen Anilin und Diphenylamin, indem es mit den beiden Aminen kein Tri- resp. Tetraphenylguanidin bildet, sondern ohne alle Wirkung auf dieselben bleibt. In

Anilin löst es sich zwar auf, krystallisirt aber unverändert wieder heraus in Form von lebhaft glänzenden Rhomboëdern; ebenso resultatlos in dieser Beziehung blieb ein 5 bis 6 Stunden langes Erhitzen mit Diphenylamin bei 300°. Auch bei der Destillation des polymeren Diphenylcyanamids findet kein Uebergang in das einfache Cyanamid statt. — Entwässertes salzs. Tetraphenylguanidin zerfällt beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 280 bis 300° (4 bis 5 Stunden) in salzs. Diphenylamin und polymeres Diphenylcyanamid. Es kann also das Auftreten von polymerem Diphenylcyanamid bei der Einwirkung von Chlorcyan auf sehr hoch erhitztes Diphenylamin, ganz abgesehen von der zunächst liegenden Annahme einer directen Polymerisation des vorerst entstehenden einfachen Diphenylcyanamids, auch aus einer tiefer eingreifenden weiteren Zersetzung von bereits vorgebildetem Tetraphenylguanidin abgeleitet werden. — Die Constitution des Perphenylmelamins schliefst die Annahme einer bei seiner Bildung stattgehabten Umgruppirung der Phenylgruppen aus; dieser Schlufs dürfte wohl überhaupt bei der Einwirkung des Chlorcyans auf die primären Amine von allgemeinster Gültigkeit sein. Betreffs einiger sich an diese Frage noch anschliefsenden theoretischen Speculationen Weith's wollen wir hier auf die citirte Abhandlung verwiesen haben.

W. Weith (1) lieferte noch weitere Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelharnstoffe und Guanidine, im Anschlufs an Seine oben mitgetheilten Untersuchungen über die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs auf Carbodiphenylimid* bei hoher Temperatur. Danach werden die Fragen über die hierbei vor sich gehenden Umsetzungen experimentell dahin beantwortet, dafs H_2S mit Carbodiphenylimid in der Kälte (derselbe wurde in eine Benzollösung dieser Verbindung geleitet) nur Sulfocarbanilid bildet und dafs ferner das letztere geschmolzen und auf 160 bis 170° erhitzt mit dem Gase nahezu quantitativ in Anilin und CS_2 zerfällt, neben gleichzeitiger Bildung nur höchst geringer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1808.

Mengen von α-Triphenylguanidin. Letztere Beobachtung erklärt es auch, weshalb Weith und Merz früher (1) bei der Einwirkung von H_2S auf α-Triphenylguanidin bei 170° reichlich Anilin und nur wenig Sulfocarbanilid erhielten, während doch die einfache Spaltung zunächst gleiche Moleküle beider Verbindungen erzeugt. Auf Grund der obigen Thatsachen mufs nun auch die Entstehung von α-Triphenylguanidin neben H_2S und CS_2 beim Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs (2) in anderem Sinne wie damals interpretirt werden; betreffs der hierfür in Vorschlag gebrachten Gleichungen verweisen wir auf die citirte Abhandlung. — An diese Untersuchungen schliefsen sich noch Beobachtungen über die *Dissociation des α-Triphenylguanidins* (s. Anm. oben : über den beim Erhitzen von α-Triphenylguanidin auftretenden zimmtartigen Geruch). Völlig reines, aus Sulfocarbanilid gewonnenes α-Triphenylguanidin geräth schon unter 200° ins Sieden; es destillirt zunächst Anilin über, dem sich später α-Triphenylguanidin beimischt, während der zum Schlufs übergehende Antheil fast reines Carbodiphenylimid ist. (Die Entstehung von Anilin unter diesen Umständen wurde schon früher von Weith und Merz erkannt.) Der Siedepunkt des durch Destilliren vollkommen gereinigten Carbodiphenylimids wurde zu 330 bis 331° (corr.) festgestellt (3). Das α-Triphenylguanidin zerfällt somit beim Erhitzen nach der Gleichung :



$$CN_3H_2(C_6H_5)_3 = C_6H_5 . NH_2 + C\langle^{N . C_6H_5}_{N . C_6H_5} .$$

Da Carbodiphenylimid und Anilin sich schon bei niedrigerer Temperatur unter Wärmeentwicklung wieder zur ursprünglichen Verbindung zurückbilden, so erinnert Weith der ganze Procefs (die Spaltung in der Wärme und die Regeneration bei normaler Temperatur) an den Zerfall des Salmiaks in HCl und NH_3 und ist Ihm auch deswegen besonders von Interesse, insofern derselbe als ein Argument gegen die Auffassung des Chlorammoniums als Molekularverbindung benutzt werden könnte. —

(1) Jahresber. f. 1870, 758. — (2) Jahresber. f. 1869, 688. — (3) Das Thermometer auf siedendes Diphenylamin (Siedep. 310°) eingestellt.

Mit CS_2 zerfällt Carbodiphenylimid bei 140 bis 150° (nach Weith und A. Landolt) gemäfs der Gleichung $CN_2(C_6H_5)_2 + CS_2 = 2 CNS(C_6H_5)$ = Phenylsenföl. Auf eine siedende Benzollösung des Carbodiphenylimids bleibt CS_2 ohne Einwirkung.

Harnsäure und Verwandtes.

E. Baumann (1) hat eine *Sarkosinharnsäure* dargestellt durch Eintragen von Harnsäure in geschmolzenes Sarkosin. Die allmählich klar werdende Masse wird nach dem Erkalten mit heifsem Wasser aufgenommen, woraus sich die Sarkosinharnsäure in schönen prismatischen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser abscheidet. Die neue Verbindung ist als Harnsäure plus Sarkosin minus 1 Mol. Wasser zu betrachten.

Um Oxalursäure, welche die Elemente der Oxaminsäure und der Cyansäure enthält, synthetisch zu gewinnen, versuchte E. Grimaux (2) ein Oxaminsäurecyanat zu erhalten, welches alsdann wohl von selbst in Oxalursäure übergehen würde, gleichwie cyans. Ammon in Harnstoff. Da das Gelingen des Versuches an der leichten Zersetzlichkeit der Oxaminsäure bei ihrer Schmelztemperatur scheiterte, so sah sich Grimaux genöthigt, zu dem Oxaminsäureäthyläther (Oxamethan) Seine Zuflucht zu nehmen. Leitet man Cyansäuredämpfe in geschmolzenes Oxamethan (Schmelzpunkt 116 bis 117°), so erhält man in der That eine krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung des oxalurs. Aethyls; an ihrem chemischen Verhalten liefs sich indefs bald erkennen, dafs dieselbe, mit dem wirklichen Oxalursäureäthyläther nur isomer, ein cyans. Oxamethan vorstellt oder vielmehr als polymeres *cyanurs. Oxamethan* $(C_4O_3NH_7)_3 . C_3O_3N_3H_3$ aufzufassen ist. Man stellt diese Verbindung am zweckmäfsigsten dar, wenn man in einem auf 130° erhitzten Oelbade zu 5 g reinen

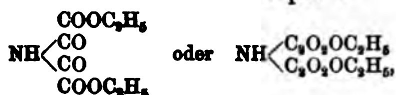
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1152. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 153; J. pr. Chem. [2] **9**, 380; Compt. rend. **78**, 354.

trockenen Oxamethans die durch Erwärmen von 3 g Cyanursäure entwickelten Cyansäuredämpfe treten läfst. Man behandelt dann den Gefäfsinhalt mit 30 bis 40 g kochendem Wasser, filtrirt und reinigt die auskrystallisirten Nadeln eventuell (wenn ihnen noch Oxamethan beigemengt ist) durch Umkrystallisiren. *Oxamethancyanurat* krystallisirt in glänzenden zerbrechlichen Nadeln, kaum löslich in kaltem, löslich in etwa 30 Theilen kochendem Wasser; schmilzt bei 155 bis 160 teigig zusammen; stärker erhitzt zerfällt es in Cyansäure und ein krystallinisches Sublimat. Beim Kochen mit Kalkmilch (einige Minuten) und Filtriren wurde die Abscheidung von harten glänzenden Prismen beobachtet. Dieselben besafsen das Aussehen des oxamins. Kalkes; ihr Kalkgehalt entsprach der Theorie. Beweisend für die Constitution des Oxamethancyanurats ist sein Verhalten gegen Ammoniak und gegen Barytwasser; ersteres fällt aus der wässerigen Lösung der Krystalle Oxamid und letzteres cyanurs. Baryt. — Somit ist also festgestellt, dafs das erste Product der Einwirkung von Cyansäure auf Oxamethan polymerisirt wird, anstatt sich in einen isomeren zusammengesetzten Harnstoff umzusetzen. Zur Sicherheit wurde die erhaltene Verbindung noch genau verglichen in Eigenschaften und Verhalten mit einem reinen Präparat von wirklichem Oxalursäureäthyläther.

F. Salomon (1) veröffentlichte eingehende theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang der Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure, betreffs derer wir auf die citirte Abhandlung verweisen. Als experimentell begründet ist besonders hervorzuheben die Bildung des *Oxalcarbaminsäureäthers* $NH\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COCOOC_2H_5}$ durch einfaches Erhitzen von Oxalsäureäthylchlorid mit Urethan im Oelbade am aufrechten Kühler. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Aether in büschelförmig gruppirten glasglänzenden spröden Nadeln; in Wasser, Alkohol und Aether löslich, jedoch nur aus letzterem gut krystallisirbar;

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 290.

Schmelzpunkt 45°. — Durch Erhitzen von Oxamäthan mit Aethoxalsäurechlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhielten Salomon und B. Peitzsch den Körper :



welchen Sie als isomer mit einem Mesoxalcarbaminsäureäther von der Formel : $NH^{COOC_2H_5}_{C_2O_2OC_2H_5}$ betrachten. Die neue Verbindung krystallisirt aus Aether in strahlenförmig büschelig gruppirten feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 67°; sie ist sehr leicht zersetzlich. Alkoholisches Ammoniak scheidet daraus Oxamid ab, Kaliumalkoholat aus der alkoholischen Lösung sofort äthoxals. Kali (Silberoxyd aus der wässerigen Lösung äthoxals. Silber).

Nach Cahours (1) erhält man *Propylallophanat* (Allophansäurepropyläther) durch Einwirkung von Cyansäuredämpfen auf wasserfreien Propylalkohol, oder durch Erhitzen des letzteren mit Harnstoff am Rückflufskühler. Der Aether bildet perlmutterartige Blättchen, welche wenig in kaltem, dagegen sehr leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol löslich sind, zwischen 150 und 160° schmelzen und der Formel $CO\langle^{NH_2}_{NH \,.\, CO \,.\, O \,.\, C_3H_7}$ entsprechen. Läfst man einen *Ueberschufs* von Propylalkohol auf Harnstoff reagiren entweder am Rückflufskühler oder im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man neben wenig Allophansäureäther eine gröfsere Menge *Propylurethan* $\left(CO\langle^{NH_2}_{O \,.\, C_3H_7}\right)$. Man zieht das Rohproduct mit Aether aus, verdunstet die Lösung und behandelt mit wenig Wasser, wodurch das Urethan völlig aufgenommen wird, der Allophansäureäther aber zurückbleibt. Das Propylurethan bildet lange klare, sehr glänzende Prismen, welche von Wasser, Alkohol und Aether leicht gelöst werden, deren Schmelzpunkt zwischen 51

(1) Compt. rend. 1873, 76, 1383.

und 53° und deren Siedepunkt zwischen 194 und 196° liegt. Angefeuchtet und erwärmt zersetzt sich der Körper unter bedeutender Ammoniakentwickelung.

N. Menschutkin (1) lieferte Mittheilungen über die *Constitution der Parabansäure und Synthese ihrer Homologen.* Die Fähigkeit des parabans. Ammoniaks, in das isomere Oxaluramid überzugehen (2), macht die Elemente der Cyansäure in der als einbasisch zu betrachtenden Parabansäure wahrscheinlich. Die Parabansäure ist demnach *Oximidcyansäure* : $(C_2O_2)HN . CNHO$ und die sogenannte Dimethylparabansäure als der Methyläther der Methylparabansäure : $(C_2O_2)(CH_3)N . CN(CH_3)O$ anzusehen; letzterer Annahme entsprechen auch alle Reactionen des Cholestrophans. Auf Grund dieser Anschauungen stellte Menschutkin aus Succinimid und Cyansäureäther in glatter Reaction den *Succinimidcyansäureäthyläther* (vielleicht kürzer Succidcyansäure) dar. Seine Formel ist : $(C_4H_4O_2)HN . CN(C_2H_5)O$. Er krystallisirt in grofsen dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 91 bis 92° (in einer späteren Notiz [s. unten] wird der Schmelzpunkt von Menschutkin zu 98° angegeben, aufserdem erwähnt, dafs die Vereinigung von Cyansäureäther und Succinimid leicht bei 100° vor sich geht). In seinen Reactionen wie im Aeufseren besitzt dieser Aether täuschende Aehnlichkeit mit der Dimethylparabansäure.

E. Grimaux (3) hat durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxalursäure *Oxalylharnstoff (Parabansäure)* dargestellt. Die gut getrocknete Oxalursäure wird zu diesem Zweck mit dem dreifachen Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen im Oelbade auf 200° erhitzt. Nachdem alles Oxychlorid sowie alle HCl verjagt, löst man in Wasser, filtrirt, dampft zur Krystallisation (auf dem Wasserbade), nimmt die Krystalle (nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier) noch einmal mit Alkohol auf, bringt die filtrirte Lösung derselben zur Trockne und erhält

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 25. — (2) Jahresber. f. 1873, 752. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 107.

nun erst die Verbindung aus Wasser in vollkommener Reinheit. Der so gewonnene Körper besitzt alle Eigenschaften des Oxalylharnstoffs (Analysen der Säure und des Ag-Salzes wurden ausgeführt). Den Ausdruck Parabansäure wünscht Grimaux aus der Wissenschaft verbannt zu sehen; rationell erscheint, nachdem die Constitution dieses Harnsäurederivates vollkommen sicher aufgeklärt dasteht, einzig und allein die Bezeichnung Oxalylharnstoff.

N. Menschutkin (1) hat die *Alkalisalze* sowie das *Silbersalz der Parabansäure* dargestellt und genauer untersucht (2). Die Darstellung der Salze gelingt wegen des leichten Ueberganges der Parabansäure in Oxalursäure nur unter Einhaltung ganz bestimmter eigenthümlicher Bedingungen. — *Parabans. Ammoniak* wird als voluminöser krystallinischer weifser Niederschlag erhalten, wenn zu einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alhohol alkoholisches Ammoniak gesetzt wird. Leitet man NH_3-Gas über Parabansäure, so beobachtet man nur eine unbedeutende Absorption. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich; die wässerige Lösung geht schon in der Kälte, rascher in der Wärme (beim Eindampfen) in oxalurs. Ammoniak über. Im Luftbade auf 100° erwärmt spaltet es sich vollständig in Parabansäure und Ammoniak. Mit alkoholischem Ammoniak (wasserfreiem Alkohol bei Zimmertemperatur mit NH_3 gesättigt) 6 bis 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt geht es in *Oxaluramid* über. Der Versuch gelingt schon beim einfachen Erhitzen von Parabansäure mit alkoholischem Ammoniak (3). — *Parabans. Kali* wird als leichter weifser Niederschlag erhalten,

(1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 73; vorläufige Notiz: Jahresber. f. 1873, 752. — (2) Die Parabansäure wurde nach der Vorschrift von Liebig und Wöhler (Ann. Chem. Pharm. **26**, 285) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure in der Wärme dargestellt; sie liefert ein sofort vollkommen reines Präparat. — Das von Tollens und Wagner (Jahresber. f. 1873, 751) gelegentlich einer Untersuchung über Parabansäure beobachtete *Parabansäurehydrat* bemühte sich Menschutkin vergeblich zu erhalten. — (3) Vgl. damit die isomere Umwandlung von parabans. Anilin in Phenyloxaluramid (Gerhardt u. Laurent, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 601).

wenn man zu einer wasserfreien alkoholischen Lösung von Parabansäure eine berechnete Menge Kaliumäthylat setzt (Kalium in absolutem Alkohol gelöst). Die Parabansäure mufs hierbei im Ueberschufs bleiben; Vorhandensein von H_2O resp. Kalihydrat veranlafst die Entstehung von oxalurs. Kali; überschüssiges Kaliumäthylat bildet oxals. Kali. Durch Wasser geht das parabans. Kalium in *oxalurs. Kalium* über. Das parabans. Kali ist unlöslich in Alkohol. — Das *Natriumsalz*, auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt, verhält sich demselben vollständig analog. — Die Parabansäure giebt zwei Silbersalze : das *Monosilbersalz* ist theils wasserfrei, theils wasserhaltig : $C_3HAgN_2O_3 + H_2O$; das *Disilbersalz* wurde nur wasserhaltig von der Formel : $C_3Ag_2N_2O_3 + H_2O$ erhalten. Auf eine Reihe sehr ausführlich beschriebener Vorschriften zur Gewinnuug dieser Salze sei hier verwiesen. Das parabans. Monosilbersalz stellt einen weifsen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure ungemein löslichen Niederschlag dar. Das trockene Salz ist am Licht vollkommen beständig. — Das Disilbersalz besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. — Aus dem Gesammtverhalten der parabans. Salze schliefst Menschutkin auf die Gegenwart der Elemente der Cyansäure im Parabansäuremolekül. Gemäfs dieser Voraussetzung wäre somit die Parabansäure Oximidcyansäure : $C_2O_2 . HN . CNOH$ (1).

N. Menschutkin (2) giebt eine genaue *Beschreibung des oxalurs. Kaliums*, unter Berücksichtigung mehrerer Angaben von Strecker (3) über dieses Salz. Das *oxalurs. Kalium* ist schwer in Wasser löslich und mit grofser Krystallisationsfähigkeit begabt. Kleine Quantitäten des Salzes geben schön ausgebildete Krystalle; dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° abgegeben wird; sie verwittern langsam an der Luft. Das Kali ist durch Zersetzung der Krystalle mit Schwefelsäure zu bestimmen, da sich bei der Calcination des Salzes Cyankalium

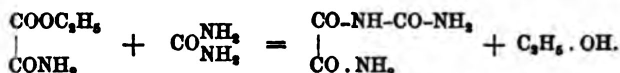
(1) Vgl. hiermit Grimaux S. 835. — (2) Ann. Chem. Pharm. 172, 89. (3) Jahresber. f. 1859, 371.

bildet; dasselbe Verfahren empfiehlt sich für alle Salze der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren. Die Krystalle des oxalurs. Kalis wurden von M. Erofejeff gemessen; derselbe macht darüber die folgenden Angaben :

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an :
Die Axen verhalten sich : a : b : c = 1 : 0·6014965 : 0·5393226.
Beobachtet wurden die Formen : P, ∞P, $\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$.

Nach Strecker (1) soll man auch oxalurs. Kali erhalten, wenn man Alloxan und Kaliümcarbonat bei Gegenwart von Blausäure zusammenbringt; Menschutkin konnte nach dieser Angabe kein oxalurs. Salz darstellen, bekam aber dafür ein anderes Salz, dessen Zusammensetzung noch zu ermitteln ist.

E. Carstanjen (2) machte die vorläufige Mittheilung, dafs beim *Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamäthan* ganz glatt *Oxaluramid (Oxalan)* entsteht, im Sinne folgender Gleichung :



$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + CO\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array} = \begin{array}{l} CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Oxamäthan für sich im geschmolzenen Rohr auf 220° erhitzt spaltet sich; es tritt Alkohol aus. Die Zersetzung bedarf noch der näheren Aufklärung. Schliefslich erwähnt Carstanjen, dafs Schwefelharnstoff auf Harnstoff bei 150 bis 160° lebhaft einwirkt, wobei H_2S und NH_3 entweichen und ein leicht löslicher, schön krystallisirender Körper entsteht (vielleicht Cyanharnstoff).

In einer Fortsetzung Seiner (3) Untersuchungen über *Dimethylparabansäure* (Schmelzpunkt 145 bis 146°) macht N. Menschutkin (4) die weitere Mittheilung (siehe oben), dafs eine alkoholische Ammoniaklösung mit dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Reaction gesetzt das *Amid der Dimethyloxalursäure* $C_2O_2N(CH_3)[CO(CH_3)HN]H_2N$ giebt. Bei 223·5° schmelzende Nadeln. — Succidcyansäureäthyläther geht bei Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1859, 371. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 143. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 835. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 128.

alkoholischem oder wässerigem Ammoniak in das *Amid der Aethylsuccinursäure* $C_4H_4O_2NH[CO(C_2H_5)HN]H_2N$ über. Bei 199° schmelzende Nadeln. Wässeriges Ammoniak zersetzt beim Erhitzen diese Verbindung.

Von J. Reoch (1) liegt eine Reihe von Versuchen über *Alloxantin* und *Murexid* vor. Als neu ist daraus nur hervorzuheben eine neue Formel für das Murexid $C_{10}H_{10}N_9O_2$.

R. Engel (2) giebt einige Reactionen des *Kreatins* an. Versetzt man eine Kreatinlösung mit wenig Sibernitrat und fügt alsdann tropfenweise Kalilauge hinzu, so entsteht ein weifser Niederschlag, löslich im Ueberschufs des Fällungsmittels; nach kurzer Zeit verwandelt sich aber diese Lösung vollständig in eine durchsichtige gelatinöse Masse, welche sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen augenblicklich unter Schwarzfärbung reducirt. Quecksilberchlorid und Kali erzeugen unter gleichen Verhältnissen einen im Ueberschufs des Kali's unlöslichen, aber ebenfalls leicht reducirbaren Niederschlag. Setzt man umgekehrt zu einer Kreatinlösung erst Kali und dann Sublimat, so fällt so lange ein weifser Niederschlag, so lange sich Kreatin in Lösung vorfindet und erst von diesem Zeitpunkt an erscheint der Niederschlag gelb (HgO).

Peter Griefs (3) theilte eine neue Bildungsweise des *Benzkreatins* (4) mit. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine etwas Ammoniak enthaltende, kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit einer äquivalenten Menge Cyanamid versetzt und dann längere Zeit sich selbst überläfst. Sie wird nun auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, unveränderte Amidobenzoësäure mit Ammonflüssigkeit in Lösung erhalten und schliefslich der Krystallisation überlassen. Die ansehnliche Menge krystallinischer Ausscheidung giebt aus heifsem Wasser (unter Anwendung von Thierkohle) umkrystallisirt dünne weifse glänzende Blättchen, welche dem aus dem Cyanid der

(1) Chem. News 30, 179 u. 265. — (2) Compt. rend. 78, 1707. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 574. — (4) Jahresber. f. 1868, 711; f. 1870, 797.

Amidobenzoësäure dargestellten Benzkreatin in jeder Beziehung gleichen.

E. Baumann und F. Hoppe-Seyler (1) haben Sarkosin in wässeriger Lösung auf cyans. Kali und eine äquivalente Menge von schwefels. Ammoniak einwirken lassen. Diese Mischung blieb 2 Tage im Luftbade bei ungefähr 40⁰ (Bluttemperatur) stehen, wobei die Flüssigkeit unter NH_3-Entweichung deutlich saure Reaction annahm (Entstehung eines in der Wärme zersetzlichen Ammonsalzes). Die Flüssigkeit wurde darauf concentrirt, schwefels. Kali durch Alkohol abgeschieden, die alkoholische Lösung mit Barytwasser übersättigt und verdunstet, nach Verdünnung mit Wasser der Baryt durch CO_2 ausgefällt, filtrirt, wieder auf ein kleines Volum eingeengt und mit viel starkem Alkohol versetzt. Der nach einiger Zeit völlig erhärtende Niederschlag (das Barytsalz der gesuchten Säure) wird nach sorgfältigem Waschen mit Alkohol in Wasser gelöst, vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die Lösung mit alkoholhaltigem Aether wiederholt ausgeschüttelt, alle vereinten Auszüge im Wasserbade abdestillirt und die restirende Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Die auf diesem Wege erhaltene Säure erwies sich nach Analyse und allen Eigenschaften als *Methylhydantoïnsäure*, also als dieselbe Säure, welche zuerst Schulzen (2) im Harn der mit Sarkosin gefütterten Thiere auffand. Diese Säure ist in kaltem Wasser oder Alkohol nicht ganz leicht löslich, dagegen leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, in wasser- oder alkoholhaltigem Aether löst sie sich ebenfalls, besitzt stark saure Reaction und einen angenehm sauren Geschmack. — Die von dem Barytsalze bei der Darstellung getrennten alkoholischen Auszüge enthielten Sarkosin, Harnstoff und *Methylhydantoïn*. Letzteres besafs den Schmelzpunkt 145⁰ in Uebereinstimmung mit Neubauer's Angabe. Das Methylhydantoïn verdankt offenbar seine Entstehung einer Abspaltung von H_2O aus der Methylhydantoïnsäure. Wie leicht diese er-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 34. — (2) Jahresber. f. 1872, 821.

folgt, erkannten Baumann und Hoppe-Seyler bei der Darstellung des methylhydantoïns. Bleies durch Kochen von freier Säure mit kohlens. Blei. Hierbei gingen nur Spuren der Säure in Lösung; die Säure hatte sich fast vollständig in Methylhydantoïn umgewandelt. Gegen kohlens. Baryt verhält sich die Säure ähnlich. Baryt- und Kupfersalz krystallisiren nicht. Schon beim Verdunsten der concentrirten Lösung auf dem Wasserbade erleidet die freie Säure theilweise die Zersetzung, während sie in verdünnter Lösung ohne zersetzt zu werden Kochhitze verträgt. Die krystallisirte Säure ist in dieser Beziehung beständiger als ihre concentrirte Lösung; die Krystalle können kurze Zeit ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden, allmählich aber spaltet sich Wasser ab. — Kocht man eine Lösung von Glycocoll und Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser mehrere Stunden lang, bis keine NH_3-Entwicklung mehr bemerkt wird, so erhält man *Hydantoïnsäure*. Wurde eine genügende Quantität von Harnstoff zugefügt, so war die Umwandlung des Glycocolls eine vollständige. — Sarkosin liefert unter diesen Bedingungen Methylhydantoïnsäure. Dieselbe bildet sich auch in geringer Menge, wenn die bezeichnete Mischung bei Blutwärme tagelang stehen bleibt. Wenigstens bleibt nach Entfernung des Barytüberschusses durch CO_2 ein Barytsalz in Lösung, während Sarkosin für sich allein nicht im Stande ist, Baryt trotz CO_2-Durchleitens in Verbindung zu halten.

Um einerseits aus der eben mitgetheilten Synthese der Methylhydantoïnsäure, andererseits ihrer von Schulzen beobachteten Entstehung im Thierkörper bei Sarkosingenuſs bestimmte Schlüsse auf die Bildungsweise des *Harnstoffes* in demselben machen zu können, war es nach E. Baumann (1) nothwendig, festzustellen, ob die Bildung der Methylhydantoïnsäure im Organismus nicht aus schon fertig gebildetem Harnstoff stattfinden könne. Die in dieser Richtung anzustellenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daſs Sarkosin und Harnstoff in einer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 237.

2 procent. Lösung von doppelt-kohlens. Natron 2 Tage lang einer Temperatur von etwa 40° ausgesetzt wurden; in derselben Weise wurde Sarkosin mit Harnstoff in 1 procent. Lösung von kohlens. Natron zusammengebracht; beide Versuche blieben ohne positives Resultat. Ganz ebenso verhält sich Glycocoll. Damit wurde hinreichend sicher erwiesen, dafs die Methylhydantoïnsäure nach Einführung von Sarkosin in den Organismus nicht durch Einwirkung von fertig gebildetem Harnstoff auf dasselbe entstehen konnte. — Verhalten der *Carbaminsäure gegen Glycocoll.* In concentrirtem wässerigem Ammoniak wurde Glycocoll gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit ein CO_2-Strom eingeleitet. Hydantoïnsäure konnte in der nach Behandlung mit Baryt u. s. w. erhaltenen Lösung nicht vorgefunden werden. Der Versuch wurde nun in der Weise modificirt, dafs man trockenes CO_2- und NH_3-Gas (Bildung von carbamins. Ammon) in einen geräumigen, das salzs. Glycocoll enthaltenden Kolben leitete, allein gleichfalls ohne jeden Erfolg. Diese Versuche zeigen, dafs die Carbaminsäure keine Neigung besitzt, sich beim Zusammentreffen mit Sarkosin oder Glycocoll damit unter Wasserabspaltung zu vereinigen; vielmehr sprechen dieselben indirect für die Ansicht, dafs die Entstehung des Harnstoffs oder der Methylhydantoïnsäure im Organismus mit Wahrscheinlichkeit durch directe Anlagerung des Cyansäurerestes an NH_3, bez. Sarkosin zu erklären sei. — Baumann hat schliefslich noch ein bei 145 bis 146° (siehe weiter oben) schmelzendes Präparat von Methylhydantoïn mehrmals umkrystallisirt und den von Salkowski etwas höher angegebenen Schmelzpunkt (siehe weiter unten) bestätigt gefunden.

In ähnlicher Richtung wie Baumann und Hoppe-Seyler hat E. Salkowski (1) gearbeitet. Salkowski wog gleiche Mol. Sarkosin und Kaliumcyanat ab, trug letzteres in kleinen Portionen in die gelinde erwärmte wässerige Lösung des ersteren ein und setzte von Zeit zu Zeit Normalschwefelsäure zu, bis

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 116.

alles Kaliumcyanat und die zur Bindung des Kalis erforderliche Quantität Schwefelsäure verbraucht war. Die erhaltene *Methylhydantoïnsäure* mit heifs gesättigtem Barytwasser bei 130 bis 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, gab NH_3, CO_2 und einen süfslich schmeckenden, sauer reagirenden Syrup, der reichlich Kupferoxydhydrat löst, allerdings nicht krystallisirt. Derselbe liefert ein in grofsen vierseitigen Prismen krystallisirendes Zinksalz; aus dessen Zinkbestimmung zu schliefsen, liegt hier wohl ein Gemisch von *Methyldi-* und *-triglycolamidsäure* vor. Eine damit ähnliche Säure entsteht bei der Einwirkung von Barytwasser auf Taurin (wahrscheinlich *Diisäthionamidosäure* $NH . (CH_2 . CH_2 . SO_2 . OH)_2$; das saure Ammoniaksalz stellt ein leichtes seideglänzendes, aus krystallinischen Schüppchen bestehendes Pulver dar; es ist dem Taurin isomer; das Barytsalz ist ausgezeichnet durch grofse Krystallisationsfähigkeit. — Beim Eintragen von feuchtem Silberoxyd in die erhitzte wässerige Lösung von Methylhydantoïnsäure und Filtration erhält man nach dem Erkalten einen Brei glänzender weifser Blättchen. Ihr Silbergehalt stimmte mit dem des Methylhydantoïnsilbers überein. Salkowski beobachtete ferner, dafs die Methylhydantoïnsäure beim öfteren Umkrystallisiren aus Wasser in Methylhydantoïn übergeht; der Schmelzpunkt des letzteren wurde zu 154 bis 155° festgestellt.

Ad. Claus (1) hat durch den Versuch nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung berechneter Mengen von übermangans. Kali auf eine alkalische Lösung von *Harnsäure* nahezu theoretische Ausbeuten an *Allantoïn* erzielt werden. Eine Reihe sehr genau übereinstimmender Titrationen führte zu der Thatsache, dafs 1 Mol. übermangans. Kali gerade 3 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydirt, dafs also auf 1 Mol. Harnsäure genau 1 Atom Sauerstoff kommt. Hauptbedingung zum quantitativen Verlauf der Reaction bleibt, jede Erwärmung zu vermeiden und möglichst bald, nachdem die Farbe der zugesetzten Chamäleonlösung ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 226.

schwunden, vom ausgeschiedenen Braunstein abzufiltriren und mit Essigsäure zu übersättigen. Die farblose manganfreie Flüssigkeit scheidet nach 24stündigem Stehen in der Kälte das entstandene Allantoïn ab. Damit ist zugleich dargethan, dafs die Umwandlung der Harnsäure in Allantoïn keinem so complicirten Procefs angehört, als man immer anzunehmen pflegte, um die bei dieser Reaction gleichzeitig vor sich gehende Bildung von intermediären Producten (Harnstoff, Oxalsäure u. s. w.) zu erklären. Die Oxalsäure und andere Verbindungen verdanken ihren Ursprung einer tiefer gehenden Weiterspaltung des präformirten Allantoïns. Filtrirt man z. B. erst einige Stunden nach dem Eintragen der Chamäleonlösung, so entsteht die von Mulder als *Allantoïnsäure* bezeichnete Verbindung; Oxalsäure aber tritt sofort auf, sowie sich die das Allantoïn enthaltende alkalische Flüssigkeit erwärmt, während sonst bei richtiger in der Kälte geleiteter Oxydation keine Spur vorhanden ist. — Aus den qualitativ und quantitativ ausgeführten Untersuchungen von Claus über die Einwirkung des Kali's in der Wärme auf Allantoïn geht hervor, dafs sich dieses derart spaltet, dafs aus 3 Mol. desselben (unter Aufnahme von 9 H_2O) 12 Mol. NH_3, 6 Mol. CO_2, 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure entstehen. Die Gegenwart von Glycolsäure als weiteres Zersetzungsproduct von theoretisch voraussichtlich zuerst entstandener Glyoxylsäure konnte nicht nachgewiesen werden; diese Beobachtung deutet indefs auf die interessante wie auffallende Thatsache, dafs unter solchen Umständen sich die Glyoxylsäure nicht, wie gewöhnlich, zu 2 Mol. in Oxalsäure und Glycolsäure, sondern zu 3 Mol. unter Austritt von 2 H_2O in 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure spaltet. Auf die von Claus unter Zugrundelegung Seines Beobachtungsmaterials aufgestellten Structurformeln für Harnsäure, Allantoïn, Isoharnsäure und Mycomelinsäure sei hier verwiesen.

Behandelt man nach L. Magnier de la Source (1)

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 56.

Harnsäure in Wasser suspendirt (in 40- bis 50-facher Menge) tropfenweise mit Brom, bis Klärung der Flüssigkeit eintritt, so bildet sich *Isoalloxansäure* (1). Man schüttelt darauf die Flüssigkeit in eine Schale und concentrirt sie im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade. Es entweichen Ströme von BrH, während die Flüssigkeit sich entfärbt und schliefslich einen carminrothen Niederschlag an den Gefäfswänden absetzt. Dieser Niederschlag löst sich in Wasser unter Entfärbung; er konnte aber nicht in zur Analyse ausreichender Menge erhalten werden. Nach de la Source ist derselbe die von Hardy beim Erhitzen von Alloxan auf 240° beobachtete Form von anhydrischem Alloxan, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu vereinigen und damit die Isoalloxanate liefert. Mit Barytwasser entsteht in der obigen Flüssigkeit ein prachtvoll violetter Niederschlag, der aber nicht frei von farblosem Alloxansäuresalz zu erhalten war, da er schon an feuchter Luft in kurzer Zeit in dieses übergeht. Setzt man anstatt Barytwasser Ammoniak hinzu, so entsteht eine prachtvolle Purpurfarbe, und Alkohol fällt nun einen mit viel Bromammonium vermengten rothen Niederschlag; von ersterem durch Waschen mit Alkohol befreit und dann im luftleeren Raume getrocknet, stellt derselbe ein ziegelrothes Pulver dar. Er ist sehr löslich in Wasser (mit intensiver Purpurfarbe), sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Der Analyse zu Folge kommt ihm die Zusammensetzung des isoalloxans. Ammoniaks zu. Barytwasser erzeugt in seiner Lösung einen hochrothen Niederschlag, Kalium- und Natriumcarbonat eine schöne violette Färbung; essigs. Kupfer färbt die Lösung grün, Chlorcalcium wird rosenroth gefällt und Silbernitrat prachtvoll indigblau. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes entfärbt sich rasch, die alkoholische Lösung indefs nicht merklich; das Salz selbst ist in trockener Luft beständig. — Diesen Resultaten zu Folge mufs man annehmen, dafs die sogen. Murexidreaction einmal der Bildung von isoalloxans. Ammon $C_4H_2(NH_4)_2N_2O_5$,

(1) Jahresber. f. 1864, 681.

andererseits aber auch einer Entstehung des sauren purpurs. Ammons $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ zuzuschreiben ist. Die letztere Verbindung entsteht z. B. aus Alloxantin bei dessen Behandlung mit kohlens. Ammoniak, während Alloxan mit demselben Reagens das erstere Salz erzeugt, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich :


$$C_8H_4N_4O_7 + (NH_4)^2CO_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + CO_2 + 2\,H_2O;$$

$$C_4H_2N_2O_4 + (NH_4)^2CO_3 = C_4H_2(NH_4)_2N_2O_5 + CO_2.$$

Ein Gemisch von Alloxan und Alloxantin erzeugt demnach mit kohlens. Ammon beide Farbstoffe; das isoalloxans. Ammon kann durch Auswaschen zum Theil entfernt werden, zum Theil bleibt es wohl aber auch bei dem purpurs. Salze, ein Umstand, der die grofsen Differenzen der Chemiker hinsichtlich der Formel des Murexids genügend aufklärt.

Amide sonstiger Säuren.

Hermann Seyberth(1) hat die Strecker'sche(2) *Synthese des Taurins* aus isäthions. Ammoniak wiederholt. Isäthions. Ammoniak (dasselbe schmolz bei 135°; Strecker 130°), im Oelbade auf 210 bis 230° mehrere Tage erhitzt, blieb ohne jede Veränderung; die Zersetzung leitete sich aber ein, als man die Temperatur der Salzmasse auf 230 bis 240° steigerte. Nach etwa 8stündigem Erhitzen löst man den erhaltenen zähen Syrup in Wasser, kocht mit Thierkohle, dunstet ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die daraus sich abscheidenden, jetzt in Alkohol fast unlöslichen Warzen kocht man so lange damit aus, bis sie constant bei 190 bis 193° schmelzen. Der Körper entwickelt bei Zusatz von Kalilauge Ammoniak und löst sich sehr leicht in Wasser, scheint sogar hygroskopisch zu sein. Seine Formel ist $C_2H_7NSO_3$. Da Taurin einen anderen Schmelz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 391. — (2) Jahresber. f. 1854, 618.

punkt hat und sich auch gegen Kalilauge anders verhält, so mufs diese Verbindung zunächst als das *Amid der Isäthionsäure* betrachtet werden.

Nach R. Engel (1) bildet sich *Oxaminsäure* durch directe Oxydation des Glycocolls mit übermangans. Kali. Als Nebenproducte wurden bis jetzt CO_2 und Oxalsäure beobachtet. Man entfernt diese durch Ausfällung vermittelst $CaCl_2$, um hernach die Oxaminsäure selbst durch Bleiessiglösung niederzuschlagen und den entstandenen Niederschlag mit H_2S zu zerlegen.

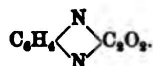
Zur Darstellung von *Oxamethan* verfährt man nach A. Weddige (2) am besten folgendermafsen. Zu einer Lösung von 1 Mol. Oxaläther in dem 2- bis 3 fachen Volum Alkohol wird ganz allmählich eine Lösung von 1 Mol. Ammoniak in Alkohol gesetzt, während durch Abkühlung mit Eis jede Temperaturerhöhung, welche die Ausbeute durch Bildung reichlicher Mengen von Oxamid vermindern würde, sorgfältig vermieden wird. Schon während der Operation scheiden sich derbe Krystalle von Oxamethan aus, welche nach Beendigung der Reaction durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol von der immer mitentstandenen geringen Quantität Oxamid befreit werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen weitere Mengen. *Oxaminsäuremethyläther* wird auf analoge Art dargestellt. Der nach dem Verfahren von Cahours (3) dargestellte *Oxaminsäureisobutyläther* mufs zur völligen Befreiung von unzersetztem Oxaläther wiederholt aus Alkohol oder besser aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

Der dem Sulfoxaminsäureäthyläther (4) homologe *Sulfoxaminsäuremethyläther* $\begin{matrix} CSNH_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix}$ entsteht nach A. Weddige (5) bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäuremethyläther. Er bildet zarte, hellgelbe, lebhaft glänzende Nadeln

(1) Compt. rend. 79, 808. — (2) In der S. 550 angeführten Abhandlung. — (3) In der Jahresber. f. 1873, 520 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1873, 529. — (5) In der S. 550 angeführten Abhandlung.

oder Blättchen vom Schmelzp. 86°, die sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser lösen; über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt er sich. Der *Sulfoxaminsäureïsobutyläther* $\begin{array}{l}CSNH_2\\ |\\ COOC_4H_9\end{array}$ entsteht auf analoge Art aus Cyankohlensäureïsobutyläther; er krystallisirt aus Alkohol in langen citrongelben Nadeln und Prismen, welche bei 58° schmelzen, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, jedoch schwer löslich in Wasser sind.

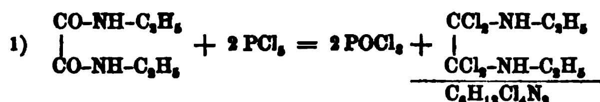
Kocht man, nach O. Klusemann (1), Phenylendiamin 5 bis 6 Stunden in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure, so erhält man neben in Wasser leicht löslichem, oxalsaurem Phenylendiamin die in Wasser sehr schwer lösliche *Phenylenoxaminsäure* von der Formel : $C_6H_4\langle^{NH_2}_{N\langle^{C_2O_2OH}_{H}}$. Sie scheidet sich auch aus beim längeren Kochen einer Lösung von oxals. Phenylendiamin. Am besten stellt sich die Ausbeute an Säure, wenn man eine Lösung von Phenylendiamin allmählich in eine siedende Oxalsäurelösung einträgt. Die Phenylenoxaminsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in schwach röthlich gefärbten Nadeln, welche erst bei ganz hoher Temperatur unter Verkohlung schmelzen. Das Ammonsalz bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, welche in reinem Wasser schwer, in etwas alkalischem Wasser leicht löslich sind. Das Silbersalz bildet schöne lange Nadeln. — Oxalsäureäther und Phenylendiamin liefern ein amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Product, wahrscheinlich das Oxamid des Phenylendiamins :



Phenylenformamid scheint bei der Behandlung des Phenylendiamins mit Ameisensäure zu entstehen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1261.

O. Wallach (1) hat Fünffach-Chlorphosphor auf *Diäthyloxamid* einwirken lassen. 1 Mol. des letzteren und 2 Mol. PCl_5 treten beim Vermischen freiwillig unter Salzsäureentwicklung in Wechselwirkung. Zuerst entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der durch Wasser Diäthyloxamid regenerirt wird, die sich aber beim Stehen freiwillig unter Erwärmung und erneuter HCl-Abspaltung weiter zersetzt. Destillirt man jetzt das entstandene $POCl_3$ ab, so hinterbleibt als Rückstand das salzs. Salz einer starken Base. Es scheint demnach die ganze Reaction in folgenden zwei Phasen zu verlaufen :



$$1)\ \begin{matrix} CO\text{-}NH\text{-}C_2H_5 \\ | \\ CO\text{-}NH\text{-}C_2H_5 \end{matrix} + 2\,PCl_5 = 2\,POCl_3 + \begin{matrix} CCl_2\text{-}NH\text{-}C_2H_5 \\ | \\ CCl_2\text{-}NH\text{-}C_2H_5 \\ \hline C_6H_{12}Cl_4N_2 \end{matrix}$$



$$2)\ C_6H_{12}Cl_4N_2 - 3\,HCl = C_6H_9ClN_2.$$

Monochloroxaläthylin (2). Diese neue gechlorte Base ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von narcotischem Geruch und stark alkalischer Reaction, hat ein spec. Gew. von 1·1420 bei 15° und siedet constant bei 217 bis 218°. Sie ist brennbar, greift Kautschuk sehr stark an, krystallisirt in einer Kältemischung und löst sich in Alkohol, Aether und viel Wasser, ist aber in warmem Wasser unlöslicher, als in kaltem, weshalb sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte klare Lösung schon durch die bloſse Wärme der Hand trübt (ein gleiches Verhalten zeigt Coniin). Die wässerige Lösung schmeckt bitter. Die Verbindung selbst besitzt alle Wirkungen eines Nervengiftes (3). Das sonstige chemische Verhalten des Chloroxaläthylins ist das einer tertiären Base. Die Salze (sehr leicht löslich in Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 326. — (2) Gelegentlich der Abspaltung von Aethylamin bei der obigen Reaction erwähnt Wallach, daſs man eine concentrirte wässerige Lösung dieser Base mit Kali der Art entwässern kann, daſs letzteres schlieſslich in der restirenden Flüssigkeit völlig intact bleibt. Beim Destilliren einer solchen Lösung entwickelt sich zwar anfangs Aethylamin in Gasform; sehr bald beginnt aber eine Flüssigkeit überzugehen, und ehe das Thermometer 75° zeigt, ist Alles überdestillirt. Vielleicht ist diese Flüssigkeit ein *Aethylaminhydrat* von bestimmtem Wassergehalt. — (3) Nach physiologischen Versuchen von Binz.

und in Alkohol) dieser Base krystallisiren gut; aufserdem wurden von Wallach Verbindungen des Chloroxaläthylins mit Methyljodid, Aethyljodid und Aethylbromid, ferner ein Polyjodid und ein Methyloxydhydrat desselben gewonnen; auch Metallsalze geben damit eine Reihe wohlcharakterisirter Doppelverbindungen und Niederschläge. Gerbsäure erzeugt in wässeriger Lösung der Base eine weifse Fällung; Brom verbindet sich damit in ätherischer Lösung ohne merkliche Entwicklung von BrH zu einem in hochrothen Krystallen erstarrenden Additionsproduct. Diese Zusammenstellung der Haupteigenschaften des Chloroxaläthylins erweist eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Alkaloïde der Nicotingruppe.

Analog der oben ausführlicher beschriebenen Reaction haben O. Wallach und A. Boehringer (1) durch Einwirkung von PCl_5 auf *Dimethyloxamid* (2) *Monochloroxalmethylin* dargestellt. Diese Base ist eine klare dicke Flüssigkeit, siedet bei 204 bis 205°, hat einen widerlich süfslichen, aber dem Chloroxaläthylin ähnlichen Geruch und unterscheidet sich von letzterem namentlich dadurch, dafs sie in jedem Verhältnifs mit Wasser mischbar ist. In allen übrigen Eigenschaften gleicht das Chloroxalmethylin ungemein dem homologen Aethylderivat.

R. Münch (3) stellte *Isobutyramid* dar durch Erhitzen von isobutters. Isobutyl mit wässerigem oder alkalischem Ammoniak auf 170°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in dünnen schuppenförmigen glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 124·5°. Nach dem Sublimiren wurde der Schmelzpunkt bei 122° gefunden; Münch hält den ersteren für richtiger.

E. F. v. Gorup-Besanez (4) machte die Beobachtung,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1782. — (2) Sehr gute Ausbeute an *Dimethyl-* und *Diäthyloxamid* erhält man, wenn man starke wässerige Lösungen von Methylamin und Aethylamin direct mit der äquivalenten Menge Oxaläther vermischt. Einmaliges Umkrystallisiren der entstandenen Verbindung genügt zu deren Reindarstellung. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1372. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 146.

dafs sich in dem ganz frischen, durch rasches Aufkochen, theilweise auch durch Dialyse von Eiweifsstoffen völlig befreiten Safte der auf feuchter Gartenerde und im Dunkeln gekeimten Wicken neben Asparagin eine nicht unerhebliche Menge von *Leucin* vorfindet, und zwar ohne Zweifel als Translationsform (ebenso wie das Asparagin) der in den Samen aufgespeicherten Proteïnstoffe. Die von dem ausgeschiedenen Asparagin getrennte Mutterlauge, etwas weiter concentrirt, scheidet nach kurzer Zeit auf ihrer Oberfläche das Leucin ab (Krusten, unter dem Mikroskop aus scharf contourirten Kugeln bestehend). Alle damit angestellten Reactionen ergaben vollste Identität mit Leucin. — Das von Reinsch (1) aus dem Safte von Chenopodium album isolirte Chenopodin hält v. Gorup-Besanez für Leucin, zugleich im Hinweis auf eine gleiche Erklärung Dragendorff's, entnommen einer Stelle in: „Husemann, die Pflanzenstoffe S. 100".

H. A. Kullhem (2) hat, vom secundären Octylalkohol, den Er durch Destillation von Ricinusöl mit festem Kalihydrat gewonnen hatte, ausgehend, das Jodür und das Cyanür desselben dargestellt. Letzteres gab mit alkoholischem Kali gekocht statt der erwarteten Säure *Isononylamid* (3), $C_8H_{17}.CO.NH_2$, welches in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser etwas leichter lösliche Schuppen oder Blättchen vom Schmelzp. 80 bis 81° bildet; aus einer verdünnten Lösung scheidet es sich in feinen Nadeln ab. Leicht löslich in Alkohol und Aether; bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig, desgleichen mit Wasserdämpfen; concentrirte HCl verwandelt die Verbindung in ein farbloses Oel; in heifser wässeriger Lösung durch Ag_2O unveränderlich. Isononylamid bildet in heifser wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd behandelt ein in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes *Quecksilberisononylamid* vom Schmelzp. 117 bis 118°; dasselbe ist schwer in

(1) Jahresber. f. 1863, 613; f. 1867, 531. — (2) Ann. Chem. **178**, 319. — (3) Vgl. Pelargonylamid, Jahresber. f. 1873, 482.

kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Die Entstehung eines Amids aus dem Nitril durch Wiederaufnahme von einem Mol. Wasser ist als ein in der Reihe der Fettkörper bis jetzt vereinzelter Fall anzusehen; ein ähnliches Verhalten zeigt nur Cyan.

Bei der Einwirkung des *Jodmethyls auf Diamidobenzoësäure* (durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure erhalten) in alkalischer Lösung entstehen nach Peter Griefs (1) Substitutionsproducte von verschiedener Zusammensetzung, je nach den beim Zusammenbringen dieser Körper eingehaltenen Mengenverhältnissen. Die Darstellung einer sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure geschieht in folgender Weise : Diamidobenzoësäure wird mit beiläufig der zehnfachen Menge Methylalkohol übergossen und darauf doppelt so viel sehr starke Kalilauge zugesetzt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist. Werden nun der entstandenen Lösung 6 Atome Jodmethyl auf 1 Atom Diamidosäure beigemischt, so geht alsbald unter Wärmeentwickelung die anfangs alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine entschieden saure über. Man fügt aufs Neue Kalilauge zu, und zwar auf einmal nicht mehr als halb so viel, als bereits verbraucht wurde, wartet wiederum das Eintreten der sauren Reaction ab und fährt so fort, bis endlich nach 24 stündigem Stehen die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Man filtrirt nun vom Jodkalium, destillirt den Methylalkohol ab und übergiefst den Rückstand mit überschüssiger JH. Die so gebildete weifse Krystallmasse (das jodwasserstoffs. Salz der sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure) wird filtrirt und durch Waschen mit Wasser von noch beigemengtem Jodkalium befreit. Eine geringe Menge einer zweiten Jodverbindung (über die Griefs später berichten will) entfernt man durch wiederholtes Auskochen des Salzes mit Alkohol. Aus dem jodwasserstoffsauren Salz kann die freie *Hexamethyldiamidobenzoësäure* $C_7H_3(CH_3)_6N_2O_2$ nur

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 39.

durch Behandlung der mäfsig concentrirten wässerigen Lösung desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd leicht abgeschieden werden. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt die Säure als eine aus zarten weifsen Blättchen bestehende, sehr hygroskopische Krystallmasse. Dieselbe ist ausgezeichnet durch stark alkalische Eigenschaften; die wässerige Lösung verhält sich ganz so, wie eine solche von Kalihydrat. Sie zieht mit Begierde CO_2 an, ist schlüpfrig anzufühlen, zerstört die Epidermis und fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen. Von der freien Säure konnte in Folge dieser auffallenden Eigenschaften keine Analyse ausgeführt werden. Jodwasserstoffsaure sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure = $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$, 2 HJ + H_2O. In kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich. Krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättern. Jodkaliumlösung scheidet aus ihrer wässerigen Lösung feine braungelbe Nadeln ab (ein noch zu analysirendes Hyperjodid). — Das salzs. Salz der Hexamethyldiamidobenzoësäure krystallisirt mit 4 H_2O. Schon in kaltem Waser leicht lösliche kleine weifse glänzende sechsseitige Blättchen. — Das kohlens. Salz hat die Formel $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$, CH_2O_3 + 3 H_2O. Durch Wechselzersetzung der jodwasserstoffs. Verbindung mit kohlens. Silber erhalten, krystallisirt es aus kochendem Alkohol in weifsen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen von stark alkalischer Reaction. — Das Platindoppelsalz $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$, 2 HCl, $PtCl_4$ + H_2O bildet kleine hellgelbe, in der Regel sternförmig gruppirte Blättchen.

Organische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis (1) hat Seine Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen (2) fortgesetzt. Phosphenylchlorid kann mit Zinkstaub und HCl, oder mit Zinkstaub resp. Eisenfeile und Eisessig nicht in das Anilin der Phosphorreihe

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 6. — (2) Jahresber. f. 1873, 826.

übergeführt werden; eben so wenig führt die Einwirkung von Natriumamalgam auf ein mit Eis gekühltes Gemisch von Phosphenylchlorid und Eisessig zum Ziele. Trockene Jodwasserstoffsäure hingegen, zu Phosphenylchlorid geleitet, bewirkt sofort eine starke Entwicklung von HCl, wobei sich unter Erwärmung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein krystallinischer Körper abzuscheiden beginnt. Die Flüssigkeit wird allmählich immer consistenter und erstarrt endlich vollständig zu einer trockenen, dunkel gefärbten Masse, welche noch eine Zeit lang begierig JH absorbirt. Diese feste Verbindung, das *jodwasserstoffsaure Phosphenyljodid*, destillirt unter reichlicher Entwicklung von JH oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Durch Behandlung derselben mit Wasser läſst sich daraus das *Phenylphosphin* (Phosphanilin, Anilin der Phosphorreihe) erhalten. Noch geeigneter zur Umsetzung erwies sich absoluter Alkohol. Die entstandene Flüssigkeit wurde im H-Strome destillirt, wobei zuerst Jodäthyl und Alkohol und später ein Gemisch von Benzol und Phenylphosphin übergeht; der Rückstand in der Retorte besteht aus einer dicken zähen Flüssigkeit, welche beim stärkeren Erhitzen verkohlt. Das im H-Strome rectificirte Phenylphosphin ist eine bei 160° siedende Flüssigkeit; es besitzt einen höchst durchdringenden widerwärtigen Geruch. Längeres Arbeiten damit erzeugt Kopfweh und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich rasch zu schön krystallinischem, in Wasser leicht löslichem, an der Luft nicht zerflieſslichem *Phenylphosphinoxyd*. Das Phenylphosphin ist schwerer als Wasser und in Säuren, auch in concentrirten, nicht löslich. Mit trockener Jodwasserstoffsäure bildet es aber leicht *Phenylphosphoniumjodid* $C_6H_5 . PH_3J$, eine weiſse krystallinische, im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt sublimirbare Masse. Letztere zersetzt sich wieder mit Wasser zu Phenylphosphin. Mit unterchlorigs. Salzen giebt Phenylphosphin keine Färbung. — Der bei der Abdestillation des Phenylphosphins bleibende syrupartige Rückstand erstarrt beim Frkalten zu einer festen Masse. Sie löst sich klar auf in heiſsem Wasser und es krystallisirt nun beim Erkalten eine groſse Menge einer weiſsen krystallinischen Verbin-

dung heraus, welche Michaelis für den *sauren Aether der Phosphenylsäure* hält (die Verbindung ist noch zu analysiren). Für diesen Fall würde die Bildung des Phenylphosphins aus Phosphenyljodid in folgender Gleichung einen vorläufigen Ausdruck finden : $3 PJ_2 . C_6H_5 . JH + 11 C_2H_5 . OH = PH_2 . C_6H_5 + 2 C_6H_5PO . OC_2H_5 . OH + 5 H_2O + 9 C_2H_5J$. Der saure Aether der Phosphenylsäure geht seinerseits beim Erhitzen in Benzol und den Aether der Metaphosphorsäure über.

A. Michaelis und C. Mathias (1) haben die *Phosphenylsäure (Phenylphosphorsäure, Phenylphosphinsäure, Benzolphosphorsäure)* $C_6H_5 . PO . (OH)_2$ genauer untersucht. Man stellt sie am besten dar (2), indem man Phosphenyltetrachlorid in kleinen Antheilen in Wasser einträgt, dann zur vollständigen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorids eine Zeit lang erwärmt und filtrirt. War das angewandte Chlorid nicht völlig rein, so restirt eine geringe Menge eines in Wasser nicht löslichen schweren Oels von noch unbekannter Zusammensetzung. Beim Eindampfen ihrer salzsäurehaltigen Lösung krystallisirt die Phosphenylsäure in farblosen schief rhombischen Blättchen von Glasglanz. In reinem Wasser ist die Säure löslicher, man mufs bis zum Eintreten der Krystallisation viel weiter eindampfen und es erstarrt dann Alles zu einem Brei verfilzter kleiner Blätter, welche viel Mutterlauge einschliefsen. 100 Gew.-Thl. Wasser lösen bei 15° 23·5 Gew.-Thl. $C_6H_5 . PO_3H_2$. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die Phosphenylsäure schmilzt bei 158°; beim schnellen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure. Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser, desgleichen der Dissociation der aromatischen Carboxylsäuren zu CO_2 und Kohlenwasserstoff. Bei langsamem Erhitzen der Phosphenylsäure über den Schmelzpunkt hinaus entweicht Wasser, unter Hinterlassung condensirter Phosphenylsäuren. Bei 200° verlieren 2 Mol. $C_6H_5 . PO_3H_2$

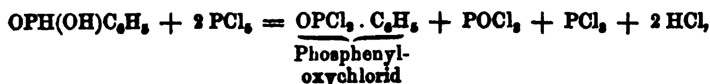
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1070. — (2) Jahresber. f. 1873, 826.

1 Mol. H_2O, bei 210° 3 Mol. der Säure 2 Mol. H_2O unter Bildung von *Di-(Pyro-) und Triphosphenylsäure*. Die Pyrophosphenylsäure bildet eine farblose glasige zähe Masse. Sie wird an feuchter Luft trüb, porcellanartig, indem sie wieder in Phosphenylsäure übergeht, daher sie auch in wässeriger Lösung unbeständig ist. Ganz gleich verhält sich die Triphosphenylsäure. — Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt Chlorbaryum und salpeters. Silber nur bei Gegenwart von wenig Ammoniak (weifse Niederschläge). Setzt man zu der Silberlösung essigs. Natron, so fällt gleichfalls durch Phosphenylsäure weifses Silberphosphenylat. Auf eine Beschreibung der wichtigsten sauren und neutralen Salze der Phosphenylsäure sei hier verwiesen, sowie auf das specielle Verhalten ihres neutralen Natronsalzes gegen die verschiedenen Reagentien. — Im Anschlufs an die Phosphenylsäure beschreiben Michaelis und Mathias noch eine *Aethylphosphenylsäure* $C_6H_5 . PO . OH . OC_2H_5$, welche entsteht, wenn man Phosphenyltetrachlorid in absoluten Alkohol einträgt und dann zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Kalk verdampfen läfst. Dieser saure Aether ist eine dicke ölige schwere, nicht flüchtige Flüssigkeit von obstartigem Geruch; Wasser zersetzt ihn schnell in Alkohol und Phosphenylsäure. Das *äthylphosphenyls. Silber* scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von freier Säure und Silbernitrat als gelbweifser, am Licht sich sehr schwärzender Niederschlag ab; Wasser setzt daraus Phosphenylsäure und phosphenyls. Silber in Freiheit, Ammoniak und Salpetersäure lösen ihn leicht, jedoch nicht unzersetzt.

Phosphenylige Säure $C_6H_5 . PH_3O_2$ stellten A. Michaelis und J. Ananoff (1) dar durch langsames Eintropfenlassen von Phosphenylchlorid in Wasser, Aufkochen und Abfiltriren von etwas ausgeschiedenem Phosphor. Im Filtrat scheidet sich die erhaltene Säure als ein beim Erkalten krystallinisch zu Blätt-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1688.

chen erstarrendes dünnflüssiges Oel ab. Nach dem Abpressen und Trocknen über Kalk hat man die Säure sofort rein. Die phosphenylige Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem sehr leicht löslich. 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 7·23 Thl. Säure, bei 100° aber 211·4 Thl. Alkohol löst die Säure leicht; sie schmilzt bei 70°. Auf 170° erhitzt tritt allmählich Zersetzung ein, welche bei 250° lebhaft von statten geht; im H-Strome destillirt nun unter starkem Aufschäumen Benzol und Phenylphosphin über, während der Rückstand aus Metaphosphorsäure besteht. Wahrscheinlich bildet sich bei diesem Procefs zunächst Phenylphosphin und Phosphenylsäure und erst letztere zerfällt in Benzol und Metaphosphorsäure. In ihren Reactionen verhält sich die phosphenylige Säure der phosphorigen Säure entsprechend : scheidet aus erwärmter Sublimatlösung Calomel aus; reducirt SO_2 beim Kochen zu S, fällt aus Silbernitratlösung schwarzes metallisches Silber. — Die phosphenylige Säure ist eine einbasische Säure. Das *Kalisalz* $C_6H_5 . PO_2KH + 2 H_2O$ bildet an der Luft zerfliefsliche Nadeln, das *Ammonsalz* gut ausgebildete rhombische, ebenfalls zerfliefsliche Tafeln, das *Kalksalz* eine weifse, undeutlich in Blättern krystallisirende Masse und das *Baryumsalz*, welches $4 H_2O$ enthält, rhombische Krystalle. *Phosphenyligs. Blei* krystallisirt in Nadeln und phosphenyligs. Eisen stellt einen weifsen amorphen Niederschlag dar. — Auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure, welche im Sinne der Gleichung :



$$OPH(OH)C_6H_5 + 2 PCl_5 = \underbrace{OPCl_2 . C_6H_5}_{\text{Phosphenyl-oxychlorid}} + POCl_3 + PCl_3 + 2 HCl,$$

und nicht wie folgende Constitutionsformel der phosphenyligen Säuren verlangen würde :



$$P(OH)_2C_6H_5 + 2 PCl_5 = PCl_4 . C_6H_5 + 2 POCl_3 + 2 HCl \text{ (1)},$$

(1) Dafs sich etwa $POCl_3$ u. $PCl_4 . C_6H_5$ zu PCl_5 u. $OPCl_2 . C_6H_5$ umsetzen, ist directen Versuchen nach nicht der Fall.

verläuft, stützen Michaelis und Ananoff einen Beweis, nach welchem die phosphenylige, beziehungsweise die phosphorige Säure als $OPH(OH)C_6H_5$ und als $OPH(OH)_2$ und nicht als $P(OH)_2C_6H_5$ resp. $P(OH)_3$ betrachtet werden müssen. Beide Säuren halten nicht allen H an O gebunden, sondern ein Wasserstoffatom am P. Durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure liefs sich diese Auffassung speciell für die letztere Säure noch bestimmter begründen, indem hierbei sicher die Entstehung von Phosphoroxychlorid und zwar in quantitativer Menge, sowie von Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid (letztere beiden nach Ueberführung in phosphenylige Säure und in Phosphenylsäure), entsprechend der Reaction :

$$OPH(OH)_2 + 3\,PCl_4 . C_6H_5 = OPCl_3 + 2\,OPCl_2 . C_6H_5 + PCl_2 . C_6H_5 + 3\,HCl$$

nachgewiesen wurde (1). — Durch Cl läfst sich das am Phosphor gebundene H-Atom nicht ersetzen; es bildete sich unter lebhafter Reaction Pyrophosphenylsäure, Phenylphosphin und Salzsäure, wobei zugleich das Phenylphosphin durch das Cl gröfstentheils völlig zerstört wurde. — Durch Einwirkung von mit Benzol verdünntem Phosphenylchlorid auf gleichfalls mit Benzol verdünntes Zinkäthyl haben Michaelis und Ananoff noch ein *Diäthylphenylphosphin* erhalten.

Um zu einem Phosphorharnstoff zu gelangen, hat E. Drechsel (2) Jodphosphonium und CS_2 in Röhren eingeschmolzen auf einander einwirken lassen. Unterhalb 140° fand keine Reaction statt, oberhalb dieser Temperatur entstand aber so enormer Druck, dafs bis auf eine sämmtliche Röhren platzten. Das Resultat der Einwirkung war ein unerwartetes, denn anstatt des theoretisch gemuthmafsten Körpers $CS . P_2H_4$ hatte sich in vorwiegender Menge *Trimethylphosphin* gebildet. Beim Oeffnen der unversehrt gebliebenen Röhre entwich H_2S und H_3P; CS_2 war nicht mehr vorhanden. Mit Wasser übergossen

(1) $P(OH)_3$ giebt mit $3\,PCl_4 . C_6H_5 = PCl_3 + 3\,OPCl_2 . C_6H_5 + 3\,HCl$. — (2) J. pr. Chem. [2] **10**, 180.

löste sich die restirende braune Schmiere zum Theil auf, unter Hinterlassung eines ganz hellen gelblich-weifsen Pulvers, welches S, P und J enthielt. Die Lösung dagegen gab, mit Natronlauge versetzt, sofort den charakteristischen Geruch von *Trimethylphosphin*. Drechsel erklärt die Bildung des letzteren Körpers im Sinne der folgenden Gleichungen :



$$\text{I.}\quad CS_2 + PH_4J = CH_3J + PS.SH;$$



$$\text{II.}\quad 3\,CH_3J + PH_4J = P(CH_3)_3HJ + 3\,HJ;$$



$$\text{III.}\quad PS.HS + HJ = PSJ + H_2J,$$

wonach :



$$3\,CS_2 + 4\,PH_4J = P(CH)_3HJ + 3\,H_2S + 3\,PSJ$$

geben. Um diese Voraussetzung durch den Versuch zu prüfen, setzte Drechsel genau 1 Thl. CS_2 auf 3 Thl. PH_4J einer Temperatur von 150° aus. Nach dem Erkalten hatte sich der ganze Röhreninhalt in eine feste braune krystallinische, an vereinzelten Stellen mit rothen Krystallnadeln besetzte Masse verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck nur H_2S. In dem an der Luft stark rauchenden Reactionsproducte konnte nach dem Auflösen desselben in Wasser, Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether Trimethylphosphin mit all seinen charakteristischen Eigenthümlichkeiten nachgewiesen werden. Die oben erwähnten rothen Krystallnadeln enthielten J, P und S. Die beschriebene Reaction ist in so weit von Interesse, als sie ein neues Beispiel für die directe Substitution von S durch H (und J) gewährt und zwar nicht unter dem reducirenden Einflufs der Jodwasserstoffsäure, sondern vom Phosphorwasserstoff aus. — CS_2 wird von wässeriger HJ oder von Jodphosphonium mit ganz concentrirter HJ bei 150° nicht angegriffen. — Beim Erhitzen von Jodphosphonium mit überschüssigem CS_2 auf 150° entsteht kein Trimethylphosphin; der hierbei stattfindende Zersetzungsvorgang bedarf noch der näheren Aufklärung und Untersuchung.

Alkaloïde.

H. R. Bauer (1) hat Jodderivate des Coniins, Chinins, Cinchonins, Morphins, Veratrins, Strychnins und Brucins theils neu dargestellt, theils nochmals untersucht. — Eine alkoholische Coniinlösung tropfenweise mit weingeistiger Jodlösung versetzt, dann abgedunstet, in Wasser aufgenommen und über Chlorcalcium gestellt, läfst grofse Octaëder von *jodwasserstoffsaurem Coniintrijodid* $(C_8H_{15}N)HJ . J_2$ fallen, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, nicht in Benzol, fast nicht löslich in Schwefelkohlenstoff sind und die sich mit salpeters. Silber leicht, doch nicht vollständig umsetzen. — 2 Thl. Chinin nach Pelletier's Vorschrift mit 1 Thl. Jod verrieben, gaben nicht dessen Verbindung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2J_2$, sondern die in Weingeist unlösliche braune harzige $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4J_5$ und eine hierin lösliche, durch Wasser gelb und amorph fällbare $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4J_6$. *α-Chinindijodid* $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ_2$ entsteht durch Fällen von saurem schwefels. Chinin mit jodhaltiger Jodkaliumlösung als kermesbrauner Niederschlag, der aus Alkohol in bronzefarbigen Blättchen krystallisirt, mit Wasser sich zersetzt, in Salpetersäure mit rother, später verschwindender Farbe, dann in Jodkaliumlösung, Aether, Chloroform und Benzol löslich ist. Wird bei der Darstellung in alkoholischer Lösung operirt, so entsteht ein in Benzol und Chloroform unlöslicher, in Wasser löslicher Körper derselben Zusammensetzung (*β*-Chinindijodid ?). *Chininpentajodid* $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ_5$ entsteht, wenn Chinindijodidlösung mit überschüssigem Jod behandelt wird, in fast schwarzen Säulen, mit einem harzigen Körper verunreinigt, der vollständig nicht zu trennen ist. — *Cinchonindijodid* $C_{20}H_{24}N_2O . HJ_2 + 2 H_2O$ hinterbleibt als safrangelber blätterig-krystallinischer Körper, wenn 2 Thl. Cinchonin mit 1 Thl. Jod verrieben und mit Alkohol ausgezogen werden. Es ist in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform leicht, nicht löslich in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Schwefel-

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 214, 289; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 402 u. 422.

kohlenstoff. In die alkoholische Lösung geht nicht das von Pelletier beschriebene Jodcinchonin, sondern jodwasserstoffs. Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O . HJ + H_2O$ über. — *Cinchonintrijodid* $C_{20}H_{24}N_2O . HJ_3$ entsteht als rothbrauner Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von schwefels. Cinchonin mit jodhaltiger Jodkaliumlösung, der aus alkoholischer Lösung in rothbraunen Säulen krystallisirt. Es ist in heifsem Benzol leicht, in den übrigen Lösungsmitteln nicht, oder fast nicht löslich. Schwefel- oder Salpetersäure lösen es mit rother Farbe, salpeters. Silber setzt sich mit ihm leicht und vollständig um. Mit Wasser gekocht verliert es 2 Thl. Jod. — Je 2 Thl. Chinin, Cinchonin und Jod mit einander verrieben und mit Alkohol extrahirt hinterliefsen mikrokrystallinisches Chinincinchoninjodid:



$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)(C_{20}H_{24}N_2O)J_4.$$

Jodwasserstoffs. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3HJ + 3H_2O$, durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure erhalten, ist, entgegen Pelletier's Angaben, in kaltem Wasser nicht löslich und enthält Krystallwasser. — *Morphinsesquijodid* $2C_{17}H_{19}NO_3 . 3J$ wird durch Verreiben von 2 Thl. Morphin und 1 Thl. Jod, Krystallisiren des Gemisches aus Weingeist als röthlich-braune krystallinische Masse dargestellt, die in Weingeist, Aether, Chloroform, nicht aber in Wasser löslich ist. *Morphintetrajodid* $C_{17}H_{19}NO_3HJ_4$ entsteht durch Fällen von Morphinsalzlösung mit Jodlösung als kermesbrauner Niederschlag, der aus Jodkaliumlösung in langen, fast schwarzen Säulen anschiefst, die in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich in Weingeist, Benzol und Chloroform sind. Salz- und Salpetersäure lösen es roth. — *Ueberjods. Veratrin* wird aus Veratrinlösung durch Ueberjodsäure in mikroskopischen Krystallen niedergeschlagen. — *Veratrintrijodid* $C_{32}H_{54}N_2O_8 . HJ_3$ wird wie Morphintetrajodid erhalten. Die alkoholische Lösung mufs unter 60° abgedampft werden, da sonst eine schwarze theerige Masse entsteht. Es ist amorph, rothbraun, nicht löslich in Wasser und Benzol. — *Strychnintrijodid* $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HJ_3$, wie Morphintetrajodid erhaltbar, krystallisirt aus Alkohol in violetten, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Nadeln und ist vermuthlich identisch mit

Herapath's $C_{21}H_{22}N_2O_2 . J_3$ (1). Es ist in Lösung unbeständig, während es fest bis 135° erhitzt werden kann. Salpeter- und Schwefelsäure lösen es mit rother Farbe, mit alkoholischer Jodlösung im geschlossenen Rohr erhitzt scheint es eine höhere Jodverbindung zu liefern. — *Brucintrijodid* $C_{23}H_{26}N_2O_4 . HJ_3$ wird wie Morphintetrajodid dargestellt, bildet bronzefarbige Nadeln, die in Weingeist, Benzol und Chloroform löslich sind und die in mit der Polarisationsebene paralleler Axenstellung hellgelb, in verticaler bräunlichblau erscheinen. Bauer fafst Seine höheren Jodide nicht als Molekularverbindungen auf, sondern erklärt auf Grund des dreiwerthigen Jods ihre atomistische Structur. Er hebt die grofse Empfindlichkeit der Alkaloïdbestimmung mit Kaliumquecksilberjodid hervor und fand, dafs selbe noch deutliche Erscheinungen giebt bei :

$^1/_{2500}$ Morphin und Nicotin, $^1/_{7000}$ Atropin, $^1/_{8000}$ Coniin, $^1/_{13000}$ Strychnin, $^1/_{50000}$ Narcotin, Brucin und Chinidin, $^1/_{75000}$ Cinchonin, $^1/_{125000}$ Chinin.

C. R. A. Wright (2) hat die Einwirkung organischer Säuren und ihrer Anhydride auf Codeïn und Morphin studirt. Wird bei 140° getrocknetes Codeïn mit seinem zweifachen Gewicht Eisessig durch 8 Stunden erhitzt, so entsteht *Diacetylcodeïn* $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, das durch wiederholtes und rasches Fällen mit Natriumcarbonat und Lösen in Salzsäure, endlich Krystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden kann. Es liefert ein gut krystallisirendes Hydrochlorat der Formel $C_{40}H_{46}N_2O_8$, $2HCl + 4H_2O$, das aus wässeriger Lösung mit Platinchlorid einen amorphen gelben Niederschlag der Formel $C_{36}H_{40}(C_2H_3O_2)N_2O_6$, $2HCl$, $PtCl_4$, mit Eisenchlorid aber keine Färbung giebt. Essigsäureanhydrid im Ueberschufs giebt gleichfalls nur Diacetylcodeïn. Ein *Monoacetylcodeïn* wird von Wright gemuthmafst, konnte aber nicht von unverändertem Codeïn getrennt werden. Dessen Bildung tritt auch bei Anwendung berechneter Mengen nicht ein. — Wird Morphin mit seinem zweifachen Gewicht

(1) Jahresber. f. 1865, 454; f. 1867, 626 u. f. 1871, 768. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 1031.

Eisessig erhitzt, so bildet sich *α-Diacetylmorphin*, das in Aether löslich und in ätherischer Lösung mit Salzsäure geschüttelt ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Salz der Formel $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6 . 2\,HCl + 6\,H_2O$ giebt. Mit Ammoniak zersetzt liefert letzteres die freie Base $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, die amorph, bei schneller Verdunstung ihrer Lösungen syrupig ist. Ein amorphes Platinsalz entspricht der Formel :



$$C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6, 2\,HCl . PtCl_4.$$

Die reine Base und ihre Salze geben mit Eisenchlorid keine Färbung, eine solche würde von gleichzeitig gebildetem *β*-Diacetylmorphin herrühren. — Wirkt Essigsäureanhydrid im Ueberschufs auf Morphium ein, so bildet sich *Tetracetylmorphin* $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6$, das durch kohlens. Natron gefällt zuerst flockig, dann krystallinisch erscheint, aus Aether in schönen wasserfreien Krystallen anschiefst, in Ammoniak schwer, in Kalilauge leicht löslich ist, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Die ätherischen Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich durch Zersetzung mit Wasser entstandenes α-Diacetylmorphin. Tetraacetylmorphin giebt mit Salzsäure genau neutralisirt und über Schwefelsäure gestellt in Wasser sehr lösliche Krystalle von *salzs. Tetracetylmorphin* $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6 . 2\,HCl$, die ein amorphes Platinsalz der Formel $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6 . 2\,HCl . PtCl_4$ geben. — Werden Essigsäureanhydrid und Morphin nach der Gleichung :



$$C_{34}H_{38}N_2O_6 + 2\,(C_2H_3O)_2O = C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6 + 2\,C_2H_3O . OH$$

einwirken gelassen, so wird *β-Diacetylmorphin* gebildet, das in Aether löslich, amorph, dessen *Hydrochlorverbindung* äufserst löslich in Wasser, amorph ist und mit Eisenchlorid blaue Färbung giebt. Dieses chlorwasserstoffs. Salz ist viel unbeständiger als das der α-Base, wird durch Ammoniak und Salzsäure unter Abscheidung von freiem, resp. salzs. Morphin und essigs. Ammon, resp. freier Essigsäure zersetzt. Vollkommen trocken ist es weit beständiger; es ist sehr hygroskopisch. — Bei Anwendung noch kleinerer Mengen von Essigsäureanhydrid entsteht *Monoacetylmorphin* $C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$, das, wie auch dessen *Hydro-*

chlorverbindung, dem *β*-Diacetylmorphin und dessen Salz äufserst ähnlich ist. Wright hat sich überzeugt, dafs ein Gemisch von Morphin und der Diacetylbase sich anders als diefs Monoacetylderivat verhält. Eine Platinverbindung entsprach der Formel $C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6 . 2HCl . PtCl_4$. — Wasser und verdünnte Alkalien wirken in gewöhnlicher Weise auf alle bisher beschriebenen Acetylderivate ein. Tetracetylmorphin wird durch Wasser Anfangs in *α-Diacetylmorphinacetat* verwandelt, das bei fortgesetztem Kochen sich weiter zersetzt. — Das Monoacetylmorphin ist Beweis dafür, dafs die verdoppelte Morphinformel (1) richtig ist. — Es scheinen sich aufser den beschriebenen Derivaten noch zu bilden ein *Dibutyrylmorphin*, ein *α-Benzoylmorphin*, *Dibenzoylcodeïn* und *Tetrabenzoylmorphin*. — Die *physiologische* Wirkung der Acetylderivate ist im Allgemeinen gleich der von Dioxymorphin und Dioxycodeïn; Tetracetylmorphin scheint am schwächsten zu wirken.

C. R. A. Wright (2) hat in Wiederholung der Arbeit von A. Mathiessen und W. Bruno (3) gefunden, dafs durch Einwirkung concentrirter Chlorzinklösung auf salzs. Codeïn nicht das von Ihnen beschriebene *Apocodeïn* $C_{18}H_{19}NO_2$, sondern bei kürzerem und niedrigerem Erhitzen *Tricodeïn* $C_{108}H_{126}N_6O_{18}$, bei längerem und stärkerem Erhitzen neben diesem noch eine in Aether unlösliche Base, wahrscheinlich *Tetracodeïn* $C_{144}H_{168}N_8O_{24}$ entsteht und dafs der erste Fall auch dann eintritt, wenn genau Ihrer Vorschrift entsprochen wird. Das so erhaltene salzs. Tricodeïn war nicht ganz rein, da es von Eisenchlorid gefärbt wurde, welche Farbenreaction die genannten Verfasser auch wahrnahmen. Da Er früher fand (4), dafs Tricodeïn mit Salzsäure erhitzt sich nach der Formelgleichung $(C_{18}H_{21}NO_3)^n = nH_2O + (C_{18}H_{19}NO_2)^n$ zersetze, glaubt Er, dafs die genannten Autoren bei der Reinigung ihres Productes das zuerst gebildete Tricodeïn durch längere Digestion mit Salzsäure umwandelten.

(1) Jahresber. f. 1872, 753. — (2) Monit. scientif. [3] 4, 848; Chem. Soc. J. [2] 12, 107. — (3) Jahresber. f. 1870, 830. — (4) Jahresber. f. 1872, 753.

O. Hesse fand (1), dafs das *Narceïn* aus wässeriger Lösung bei 60° mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, die leicht bei 100° entweichen. Bis 140° erhitzt entweicht weiter 1 Mol. Wasser. Der geschmolzene Rückstand ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich, wird durch Ammoniak in amorphen Flocken gefällt und hat viel Aehnlichkeit mit dem von Wright aus salzs. Narceïn erhaltenen Producte. Die Zersetzung, die anscheinend glatt nach der Gleichung $C_{23}H_{29}NO_9 = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8$ verläuft, liefert wahrscheinlich vier, sicher drei Producte, von denen drei, resp. zwei amorph und basischer Natur sind; die letzte Substanz giebt namentlich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid prachtvolle Blaufärbung, ist aber nicht Gallussäure.

A. Wright (2) macht auf die hygroskopischen Eigenschaften des *Narceïnchlorhydrats* $\bar{N}ClH(N = C_{23}H_{29}NO_9)$, wie Er es aus einer 8 bis 10 Aequivalente Salzsäure haltenden Lösung erhielt, aufmerksam, das bei 100° erhitzt Krystallwasser verliert, es über Schwefelsäure theilweise wieder anzieht, im Ganzen mehr Wasser enthält, als Petit (3) angiebt ($2^1/_2H_2O =$ 8·26 Proc.) und $3H_2O$(= 9·75 Proc.) entsprechen würde. Durch Abkühlung einer Lösung von $\bar{N}ClH$ in 50 Thl. H_2O wurde ein krystallinisches Salz $6\bar{N}.ClH$ erhalten, das mit kaltem Wasser behandelt endlich entsprechend der Verbindung Petit's $10\bar{N}ClH$ 0·76 Proc. Chlor enthielt, dieses aber durch weitere Digestion bis auf 0·4 Proc. verlor. Der letzte Rest konnte auch durch Fällen mit Alkali und wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernt werden. Als salzs. Narceïn mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, entstand aber kein dem Chlorocodid analoges Product, sondern nach der Gleichung $C_{23}H_{29}NO_9HCl = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8HCl$, die Hydrochlorverbindung *einer neuen Base*, die amorph, wenig in Aether, doch leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist. Ihre Salze geben mit Eisen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 105. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 109; Monit. scientif. [3] 4, 845. — (3) Jahresber. f. 1872, 755.

chlorid eine dunkel blauviolette, später bräunlich werdende, mit chroms. Kali und Schwefelsäure eine röthlich-violette Färbung. 0·1 bis 0·2 g verübten bei subcutaner Injection bei Katzen und Hunden keine ersichtlichen Wirkungen.

Durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf *Morphin* hat G. Nadler (1) (wie, ist nicht beschrieben) ein *Alkaloïd* erhalten, dessen Hydrochlorid blendend weiſs, schwer löslich in kaltem, leicht in heiſsem Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether ist. Seine wässerige Lösung läſst mit Ammoniak und Pottaschelösung versetzt das neue Alkaloïd als dichtes weiſses amorphes Präcipitat fallen, das im Ueberschuſs der Fällungsmittel schon in der Kälte löslich ist, durch Kochen der Pottaschelösung wieder gewonnen werden kann und an der Luft ohne Veränderung und gleich dem Aluminiumhydroxyd eintrocknet. Die wässerige Hydrochloridlösung giebt mit Platinchlorid einen blaſsgelben, mit Schwefelsäure einen weiſsen amorphen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine amethystrothe Färbung. Schwefelsäure löst das Alkaloïd in der Wärme zur schwarzgrünen Flüssigkeit, die bis zum Verflüchtigen der Säure erhitzt sich nicht ändert. Analysen führt der Verfasser nicht an.

O. Hesse (2) sieht die in Java cultivirte *Cinchona calisaya* als besondere Species an, die höchst wahrscheinlich schon von Südamerika nach Java gebracht wurde. Die botanischen Merkmale dieser Species sind mit denen der *Cinchona calisaya* Wedell's gleich oder fast gleich und die beiden Arten unterscheiden sich nur darin, daſs die letztere, mit der die *Cinchona ledgeriana* identisch sein dürfte, viel Chinin, die erstere in der Regel keines, dafür aber erhebliche Mengen von Conchinin enthält. Hesse hat in 100 Theilen einer schon früher von de Vrij untersuchten Rinde von Tjibadas 4·11 Theile Alkaloïde und zwar 3·18 Conchinin, 0·16 Cinchonin und 0·77 amorphe Basen gefunden (3). Er behauptet, das von Zorn (4) unter-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 47. — (2) Ann. Chem. **174**, 337; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 482. — (3) Siehe auch Jahresber. f. 1869, 940. — (4) Jahresber. f. 1873, 798.

suchte Chinidin wäre Conchininsulfat gewesen, weist nach, daſs man aus dem letzteren nach Zorn's Vorschrift mit Salzsäure das Conchinindichlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2HCl + H_2O in hübschen farblosen Prismen erhält, die aus warmer Salzsäure krystallisirt schwefelsäurefrei anschieſsen, auf 100 bis 120° erhitzt Krystallwasser und Salzsäure verlieren. Mit Ammoniak zersetzt liefert das Salz ein nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen chlorfreies Alkaloïd (1). Die von Zorn durch Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin, Cinchonidin und Chinin erhaltenen Körper hält Hesse für Additionsproducte, so das Chlorcinchonid = $C_{20}H_{25}ClN_2O$ für Hydrochlorcinchonin, vorausgesetzt, daſs es nicht vom Cinchonicin abgeleitet werden kann. Das gegenwärtig als „Chinidinsulfat" declarirte Product, besonders englischer Fabriken, besteht im Wesentlichen aus Cinchonidin und enthält nur ganz ausnahmsweise Conchinin.

J. E. de Vrij (2) bestreitet, daſs die auf Java gebaute Cinchona calisaya eine besondere Species sei; daſs Sein (3) Beweis für den Chinidingehalt der Rinde ungenügend sei und Hesse in denselben zu 3·18 Proc. angiebt, während Er nur 0·50 Proc. fand; daſs ein den Namen Chinidinsulfat verdienendes Product sehr selten im Handel vorkomme.

Nach A. C. Oudemans (4) ist das *Chinin* in reinem *Benzol* nicht leicht *löslich*, wie A. und Th. Husemann angeben (5), da letzteres bei 15° etwa $^1/_{200}$, in der Siedhitze etwa $^1/_{30}$ Chinin in Lösung bringt. Beim Erkalten der Lösung schieſsen, wahrscheinlich trikline, Nadeln an, die *Chininbenzol* der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6$ sind. Aehnliche Verbindungen geben auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, so Toluol der Benzolverbindung ähnliche Krystalle, Isoxylol zusammenhängende Krystallwarzen, Mesitylen eine strahlige Krystallmasse. Die Benzol- und Toluolverbindung, welch letzterer die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_7H_8$ zukommt, entlassen den Kohlenwasserstoff

(1) Zorn hat das Umkrystallisiren unterlassen. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 501. — (3) In d. im Jahresber. f. 1859, 578 (4) u. f. 1860, 558 angef. Abhandl. — (4) Arch. néerland. 9, 285. — (5) Husemann, Pflanzenstoffe 290.

beim Liegen an der Luft, noch leichter beim Erhitzen. Oudemans schlägt vor, diese Eigenthümlichkeit des Chinins zu seiner Reindarstellung zu benutzen.

M. Boille (1) hat durch vorsichtigen Zusatz einer alkoholischen Lösung von neutralem schwefels. Chinin in eine alkoholische Brombaryumlösung *neutrales bromwasserstoffs. Chinin* (2) erhalten, das auch durch Lösen des Chininhydrats in verdünnter warmer Bromwasserstoffsäure entsteht. Das Salz krystallisirt in vierseitigen Tafeln von schönem Perlmutterglanz und wird durch überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht harzig, ist löslich in Alkohol und dem fünffachen Gewichte Wasser. Seiner besonderen Leichtlöslichkeit und seines relativ gröfseren Chiningehaltes wegen empfiehlt es Boille an Stelle des Chininsulfats zu *therapeutischer* Verwendung.

H. Weidel (3) hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Cinchonin* vier Körper, die *Cinchoninsäure* $C_{20}H_{14}N_2O_4$, die *Cinchomeronsäure* $C_{11}H_8N_2O_6$, die *Oxycinchomeronsäure* $C_{11}H_8N_2O_8$ und die *Chinolsäure* $C_9H_6N_2O_4$ erhalten. Zur Darstellung der genannten Verbindungen wird reines Cinchonin in Partien von mindestens $^1/_2$ kg mit der 8- bis 10-fachen Menge Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, bis eine Probe mit Ammoniak einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag liefert, bis wohin 70 bis 80 Stunden nöthig sind. Der Retorteninhalt wird zum Syrup gedampft, dieser in Wasser angerührt und in viel Wasser geworfen. Nach 24-stündigem Stehen wird die klare Flüssigkeit (A) von dem körnigen Bodensatze (B) abfiltrirt und dieser mit Wasser gewaschen, so lange sich dieses noch färbt. Die vereinigten Flüssigkeiten mit Aether ausgeschüttelt geben an diesen eine krystallinische Masse (C) ab. Die ausgezogene Flüssigkeit giebt bei ruhigem Stehen zuerst Krystallkrusten D, dann Nadeln E. Bei Anwendung rauchender Salpetersäure bleibt E fast ganz aus, B und D sind aber dann vermehrt. Die

(1) Journ. de Pharm. **20**, 181; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 303. — (2) Jahresber. f. 1870, 833; f. 1872, 748. — (3) Ann. Chem. **178**, 76.

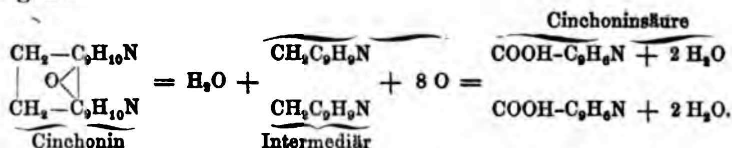
dicken gelbrothen Mutterlaugen (F) krystallisiren nun nicht mehr. B und C sind fast nur Chinolsäure. Diese wird durch heifse concentrirte Salzsäure in eine Chlorwasserstoffverbindung übergeführt, die durch Krystallisiren aus heifser Salzsäure gereinigt, dann durch Wasser zersetzt wird. D enthält Oxycinchomeron-, Cinchonin- und etwas Cinchomeronsäure, die in Kalksalze übergeführt werden. Zuerst krystallisirt das Salz der Oxycinchomeron-, dann das der Cinchomeronsäure heraus. Die Mutterlauge wird fractionirt mit Kupferacetat gefällt, wobei zuerst das Salz der Cinchomeronsäure, dann das der Cinchoninsäure erhalten wird. E ist fast reine Cinchoninsäure. F wird durch Ammoniak von einem in diesem unlöslichen Harz getrennt, neutralisirt, hierauf durch Silbernitrat die Cinchonin- und Cinchomeronsäure gefällt; die Salze werden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Säuren dann wie oben getrennt. — Die *Cinchoninsäure* krystallisirt aus längere Zeit gekochten wässerigen Lösungen wasserfrei, dem Caffeïn ähnlich, dagegen mit 4 aq in ausgebildeten prismatischen Krystallen, wenn Kochen vermieden wird (1). Bei langsamer Verdunstung schiefsen wasserhaltige Tafeln an. Die Säure mit Krystallwasser verwittert, ist in Weingeist schwer, in Aether nicht, in Wasser nur nach längerem Kochen, leicht in verdünnten Säuren löslich, die wasserfreie wird von Wasser leichter aufgenommen. Die Lösung wird durch Bleizucker nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels und in viel Wasser löslich. Sie reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate. Das *Kalksalz* $C_{20}H_{12}CaN_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$ ist in heifsem Wasser etwas, in kaltem so gut wie nicht löslich. Das *Kupfersalz* ist wasserfrei, bildet dunkel veilchenblaue Blätter, ist in Wasser sehr schwer löslich. Das *Silbersalz* ist nicht charakteristisch. Das *Kalisalz* $C_{20}H_{12}K_2N_2O_4 + H_2O$ krystallisirt blumenkohlartig. — In Salzsäure gelöst giebt die Cin-

(1) Die letzteren hat Ditscheiner gemessen. Siehe die Originalabhandlung.

choninsäure mit Platinchlorid versetzt die charakteristische Verbindung $C_{20}H_{14}N_2O_4 + 2HCl + PtCl_4$ in langen orangerothen, schwer löslichen Nadeln. Erhitzt schmilzt, sublimirt sie theilweise unter Zersetzung und brennt mit leuchtender Flamme. Das Kalksalz riecht erhitzt nach Chinolbasen. Mit Salpetersäure erhitzt zerfällt sie glatt auf in Chinol- und Cinchomeronsäure. — *Chinolsäure* bildet leichte wollige glanzlose Krystalle, ähnlich dem schwefelsauren Chinin, ist meist gelblich, schmeckt säuerlich-bitter, ist sehr schwer in Alkohol, in Aether nur beim Schütteln der sauren Lösung, in Wasser nur bei Zusatz von Mineral- oder Essigsäure löslich. Aetzkali oder Ammoniak färbt sie lebhaft carminroth, die Färbung verschwindet von selbst und durch Wasserzusatz. Sie krystallisirt wasserfrei nach der Formel $C_9H_6N_2O_4$. Das *Silbersalz* ist lichtbeständig, krystallinisch, die übrigen Salze krystallisiren schlecht und sind schwer rein zu erhalten. Mit *Salzsäure* bildet sie die *Verbindung* $C_9H_6N_2O_4 + HCl$, die durch Wasser zersetzt, durch Platinchlorid als die Verbindung $C_9H_6N_2O_4 + HCl + ptCl_2$ in schön dunkel-orangerothen Nadeln gefällt wird. Die *Chinolsäure* verhält sich in der Hitze wie die Cinchoninsäure, mit Aetzkali geschmolzen giebt sie salpetrigs. Kalium, mit Zinn und Salzsäure ein harzartiges Amidoproduct. Mit dem zweifachen Gewicht Wasser und eben so viel Brom im zugeschmolzenen Rohr unter wiederholtem Bromzusatz erhitzt bildet sich ein harziges Product, das nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist destillirt und abermals umkrystallisirt in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 90 und der Formel C_9HBr_6N erscheint. Mit Natriumamalgam behandelt entsteht aus demselben ein in Aether lösliches Oel, das alle Eigenschaften des *Chinolins* besitzt. — Die *Cinchomeronsäure* $C_{11}H_8N_2O_6$ ist am besten in ganz verdünnter Salpetersäure löslich, aus der sie in nadeligen Krusten und Warzen krystallisirt, in Aether und Alkohol ist sie fast unlöslich. In der Hitze verhält sie sich ähnlich den zwei bisher beschriebenen Oxydationsproducten. Das *Calciumsalz* $C_{11}H_5ca_3N_2O_6 + 5H_2O$ und das *Baryumsalz* $C_{11}H_5ba_3N_2O_6 + 2H_2O$ werden durch Fällen der ammoniakalischen Säurelösung mit den betreffenden Chloriden

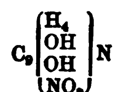
als krystallisirte Niederschläge erhalten, sind in Wasser schwer löslich und verlieren das Krystallwasser erst bei 190°. Das *Kupfersalz* $C_{11}H_5cu_3N_2O_8$ fällt aus der essigs. Säurelösung mit Kupferacetat als himmelblauer krystallinischer Niederschlag, der wasserfrei und in Wasser fast unlöslich ist. Das *Silbersalz* $C_{11}H_5Ag_3N_2O_8$, durch Fällung erhalten, ist ziemlich lichtbeständig Die Cinchomeronsäure giebt mit Aetzkali geschmolzen kein salpetrigs. Kalium; Brom und Wasser verwandeln sie in eine gelbe krystallinische, schwer rein darstellbare, brom- und stickstoffhaltige Substanz. Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt geht sie in Oxycinchomeronsäure über, ihr Kalksalz giebt bei der Destillation *Pyridin*. — Die *Oxycinchomeronsäure* krystallisirt in verwachsenen, stark glänzenden Blättern, die schon in kaltem Wasser beträchtlich löslich, leicht in Weingeist, nicht löslich aber in Aether sind. Eisenvitriol färbt wässerige Lösungen blutroth, freie Säuren wirken entfärbend. Sie enthält Krystallwasser, das bei 120° entweicht, wasserfrei entspricht sie der Formel $C_{11}H_8N_2O_8$. — Das *Kalisalz* $C_{11}H_4K_4N_2O_8$ ist sehr hygroskopisch, das *Kupfersalz* $C_{11}H_5cu_3N_2O_8$ ist ein schleimiger amorpher Niederschlag, das *Silbersalz* $C_{11}H_4Ag_4N_2O_8$ dunkelt nach am Lichte und beim Trocknen, das *Kalksalz* $C_{11}H_5ca_3N_2O_8$ stellt sandige matte, im Wasser fast unlösliche Krystalle dar. — Oxycinchomeron- sowie Cinchomeronsäure verlieren mit nascirendem Wasserstoff behandelt ihren Stickstoff vollständig als Ammoniak, letztere geht hierbei in *Cinchonsäure* $C_{11}H_{14}O_9$ über; die erstere liefert höchst wahrscheinlich dasselbe Product. Die Cinchonsäure wird dargestellt, indem eine kalische Lösung von Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam so lange gekocht wird, bis die Ammoniakentwicklung beendigt ist. Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säurelösung mit Thierkohle entfärbt und zum Syrup gedampft. Oft erst nach Monaten schiefsen sehr zerfliefsliche Krystalle an, die nur aus ätherischer Lösung ganz rein zu erhalten sind. Die Cinchonsäure schmeckt stark und angenehm sauer, ähnlich der Weinsäure, ihre wässerige Lösung wird von

den Salzen des Silbers, Kupfers und der Eisenmetalle nicht, von Bleizucker weifs gefällt. Sie reducirt nicht Kupferlösung. Die *Silber-, Kalk-* und *Kupfersalze* sind amorph, weifs, resp. lichtblau und nach der Formel $C_{11}H_{11}\overset{I}{M}_3O_9$ zusammengesetzt. Sie bildet sich aus der Cinchomeronsäure nach der Formel $C_{11}H_8N_2O_6 + 6H + 3H_2O = C_{11}H_{14}O_9 + 2NH_3$. Trocken destillirt hinterläfst sie geringe Mengen kohligen Rückstandes und zerfällt sonst glatt nach der Gleichung $C_{11}H_{14}O_9 = C_{10}H_{10}O_5 + CO_2 + H_2O$ in Wasser, Kohlensäure und *Pyrocinchonsäure*, welch letztere als erstarrendes Oel übergeht, das durch Pressen, erneute Destillation und Umkrystallisiren aus Aether in tafelförmige, gut ausgebildete Krystalle übergeführt wird. Die Pyrocinchonsäure ist in Aether und Alkohol leichter löslich als in Wasser, schmeckt süfs, reagirt sauer, schmilzt bei 95°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und verhält sich gegen Metalle wie die Cinchonsäure, Salze der Formel $C_{10}H_7\overset{I}{M}_3O_5$ liefernd. Mit schmelzendem Aetzkali giebt sie Oxalsäure und niedere Fettsäuren, mit Chromsäurelösung gekocht Kohlensäure und Essigsäure. Acetylchlorid wirkt auf sie nicht ein. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam gekocht geht sie nach der Gleichung $C_{10}H_{10}O_5 + H_2 + 2H_2O = C_{10}H_{16}O_7$ in die *Hydropyrocinchonsäure* über, die nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen und in matten kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Sie schmilzt bei 170°. Ein krystallinisches *Silbersalz* entsprach der Formel $C_{10}H_{13}Ag_3O_7$. — Weidel erklärt die Bildung der Cinchoninsäure aus Cinchonin folgendermafsen :



Die Formel der Cinchoninsäure wurde (s. oben) verdoppelt, da sie glatt in Chinol- und Cinchomeronsäure zerfällt, auch saure Salze liefert, die nur sehr schwer rein darstellbar sind. Die Cinchoninsäure zerfällt in C_9H_7N und $C_{11}H_7NO_2$. Der letztere

Rest geht nach der Formelgleichung $C_{11}H_7NO_2 + NHO_3$ und $H_2O = C_{11}H_8N_2O_6 + H_2O$ in Cinchomeronsäure über, der erstere wird in Chinolsäure :



$$C_9\left\{\begin{matrix}H_4\\OH\\OH\\NO_2\end{matrix}\right\}N$$

verwandelt, die zum Chinolin C_9H_7N in nächster Beziehung steht. Die Cinchomeronsäure, die Oxycinchomeronsäure und die Cinchonsäure sind dreibasisch, letztere zwei aber auch wahrscheinlich 5- resp. 6-atomig, die Pyrocinchonsäure zweibasisch und dreiatomig.

Die Carboxycinchoninsäure $C_{21}H_{14}N_2O_4$ von Caventou und Willm (1) erklärt Weidel auf Grund der überaus ähnlichen Salze als Cinchoninsäure, die nitrirte gelbe Substanz, die Zorn (2) aus Seinem Hydrocinchonin erhielt, als rohe Chinolsäure. Weidel bezweifelt die aromatische Natur des Cinchonins.

Fr. Rochleder und Skraup (3) theilen in einer vorläufigen Anzeige mit, dafs Sie durch *Oxydation des Cinchonins* mit Chromsäure eine diamantglänzende krystallisirende *Base* der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ erhalten haben und in ganz gleicher Weise das Dihydrocinchonin behandeln werden.

J. Skalweit (4) hat die Umwandlung des *Cinchonidins* in eine dem Chinin identische oder isomere Base versucht. Hierzu wurde fein gepulvertes Cinchonidin mit Schwefelkohlenstoff übergossen und unter Umschütteln Brom zugetröpfelt, wobei ersteres in eine gelbe nadelige, in Alkohol lösliche Substanz überging, die aus Wasser in langen farblosen Nadeln der Formel $C_{20}H_{22}Br_2N_2O + 2HBr$ anschofs. Letztere Verbindung, das *zweifach-bromwasserstoffs. Dibromcinchonidin,* giebt nach längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, abwechselndem Fällen mit Wasser und abermaligem Lösen und Erhitzen, das schön krystallisirte *Dioxycinchonidin* $C_{20}H_{24}N_2O_3$, aus dem das

(1) Jahresber. f. 1869, 720. — (2) Jahresber. f. 1873, 798. — (3) Chem. Centr. 1874, 422. — (4) Ann. Chem. Pharm. 172, 102.

neutrale schwefels. Salz $2(C_{20}H_{24}N_2O_3)H_2SO_4 + 2H_2O$ in stark lichtbrechenden weifsen Blättern, die bei 120° ihr Wasser verlieren und das *saure schwefels. Salz* $C_{20}H_{24}N_2O_3 . H_2SO_4$ in harten Krystallgruppen dargestellt wurde. Die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt den sehr schwer löslichen gelben feinkörnigen Niederschlag $C_{20}H_{24}N_2O_3 . 2HCl + PtCl_4$. Dieses Dioxycinchonidin scheint mit Strecker's Oxychinin (1) nicht identisch zu sein.

J. E. de Vrij (2) hat das *Chinamin* aus der Rinde von Sikkhim dargestellt, in der allein es in lohnender Menge gefunden wurde, während andere Rindensorten dieses Alkaloïd nicht lieferten. de Vrij's Methode weicht von jener Hesse's (3) darin ab, dafs die das Chinamin enthaltende ätherische Lösung abgedunstet, der Rückstand in neutrales Acetal übergeführt und die Lösung dieses mit Schwefelcyankalium versetzt wird, worauf eine gelbe weichharzige Masse, die Salze der amorphen Alkaloïde, herausfällt. Die abfiltrirte farblose Lösung wird mit Aetznatron gefällt und das niedergeschlagene Chinamin nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol krystallisirt. So wurden aus 135 g Rinde 0·51 g = 0·38 Proc. Alkaloïd erhalten.

J. E. de Vrij (4) gelangt durch vergleichendes Studium der Oxalate des Chinicins, Cinchonicins und der *amorphen Chinabasen* zu dem Schlusse, dafs letztere nicht, wie Hesse angiebt (5), ein je nach Umständen wechselndes Gemisch der beiden ersteren Alkaloïde seien. Das Oxalat des Chinicins ist bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform schwer, leicht bei 61° löslich, nach dem Erkalten fallen Krystalle heraus, in denen Vrij eine Chloroformverbindung vermuthet. Das Oxalat des Cinchonicins ist in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, so auch das Salz der amorphen Basen. Die Chloroformlösung des ersteren erstarrt, wenn sie mit einigen Tropfen Wasser übergossen wird, die der letzteren bleibt auch mit viel Wasser klar. Das Oxalat der

(1) Jahresber. f. 1858, 371. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 609. — (3) Jahresber. f. 1872, 757; f. 1873, 795. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 589. — (5) Jahresber. f. 1873, 797.

amorphen Base ist sehr hygroskopisch, während die Oxalate des Chinicins und Cinchonicins diese Eigenschaft nicht theilen. Er tritt für die Existenz von Sertürner's *Chinioïdin* ein, das Er verunreinigt mit nicht näher gekannten Substanzen im käuflichen Chinoïdin vermuthet.

M. Konrad (1) beschreibt das *Strychnin-Monochloraceton* $C_{21}H_{22}N_2O_2 + CH_2Cl.CO.CH_3$, das Er erhielt, als 10 g feingepulvertes Strychnin mit 2·5 g Monochloraceton und Alkohol im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 130 bis 140° erhitzt wurden. Die ausgeschiedene Substanz wird mis Wasser versetzt, zur Verjagung des Alkohols erwärmt, vom Strychnin abfiltrirt, die Lösung mit Ammoniak von salzs. Strychnin (2) befreit, wiederholt zur Trockne verdampft und in absolutem Alkohol gelöst, endlich durch oftmaliges Umkrystallisiren von färbenden Bestandtheilen gereinigt, da Thierkohle die Substanz selbst hartnäckig zurückhält. Rein erscheint das Strychnin-Monochloraceton in weifsen büschelförmigen Krystallen, die schwer in kaltem Wasser (bei 15° löst dieses 6·5 Proc.), leicht in warmem, dann in Aethyl- und Amylalkohol, unlöslich in Aether sind. Schwefelsäure und chroms. Kali geben die violette Strychninreaction, doch anscheinend unter tiefer eingreifender Zersetzung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien und durch Ammoniak nicht gefällt, Platinchlorid fällt die in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl)_2PtCl_4 + 2aq$. Platincyankalium erzeugt eine krystallinische, Jodkalium eine anfänglich amorphe braune, später gelb und schuppig werdende Fällung, Salpetersäure gelbe Nadeln. *Strychninacetonsulfat* entsteht durch Behandeln der Chlorverbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurem Silber und krystallisirt aus warmer Lösung in kugelförmigen Aggregaten von Krystallnädeln. Bei Zusatz überschüssiger Schwefelsäure entsteht das *saure* Salz $2(C_{24}H_{72}N_2O_2SO_4H) + 3aq$. Das Strychninacetonsulfat giebt vorsichtig mit Barytwasser zersetzt die *Hydroxyl-*

(1) Mitth. Hilg. Labor. 1874, 1. — (2) Durch Zersetzung des Reactionsproductes entstanden.

verbindung $C_{21}H_{22}NO_2N . OH\text{-}CH_2COCH_3$, der alle Eigenschaften der Chlorverbindung zukommen, die krystallinisch, aber noch nicht rein erhalten wurde. Salzs. *Strychninaceton* wirkt nach Untersuchungen von Roſsbach auf den *thierischen Organismus* wie Curare. — *Morphin* und *Chinin* in ganz gleicher Weise wie das Strychnin behandelt, geben Verbindungen von nahezu gleichem Verhalten, deren Reindarstellung indeſs bisher nicht gelang.—Eine *Strychninacetylverbindung* in analoger Weise wie oben erhalten, gab ein Hydrochlorid in würfelförmigen Krystallen, die die violette Strychnin-Chromsäurereaction zeigten. Ammoniak wirkt verändernd ein, durch Substitution des Chlors durch Hydroxyl könnte Brucin oder doch ein Isomeres desselben entstehen. Eine krystallinische Platinverbindung durch Fällung erhalten entsprach dem Platingehalte nach der Formel $(C_{21}H_{22}NO_2N.ClOC\text{-}CH_3)_2PtCl_4$. Konrad macht auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die auftreten, will man die beschriebenen und verwandten Verbindungen als Molekularadditionen auffassen, die bei Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffs und von Atomverbindungen nicht aufstoſsen.

Schmidt (1) hat durch Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf in Alkohol gelöstes *Strychnin* gelbe Nadeln einer Verbindung von $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_3$ erhalten, die identisch mit dem von Hofmann (2) erhaltenen Körper ist. *Brucin*, *Chinin*, *Cinchonin*, *Morphin* geben analoge, doch unbeständige Verbindungen, ebenso *Coniin*, *Nicotin u. a.* Alkaloïde. Anders verläuft der Proceſs bei *Atropin*, *Narcotin* und *Codeïn*, bei welchen sich aus der gesättigten Lösung krystallisirter Schwefel ausscheidet. In allen Fällen scheinen Hydroverbindungen in Lösung zu bleiben.

C. A. Nativelle (3) faſst Seine bisherigen Arbeiten über die *Digitalisstoffe* (4) zusammen und beschreibt eine etwas modificirte Darstellungsmethode, die keinen Auszug gestattet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1525. — (2) Jahresber. f. 1868, 755. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 822; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 203. — (4) Jahresber. f. 1869, 770; f. 1870, 884; f. 1871, 785; f. 1872, 762; f. 1873, 814 u. 815.

E. R. Squibb (1) ergeht sich in Betrachtung der therapeutischen Eigenschaften des *Ergotins* (2).

W. Schwanert (3) beschreibt das schon früher (4) entdeckte *Alkaloïd* faulender *Leichen*. Er erhielt aus Leber, Milz und Gedärmen einer Kinderleiche in dem Aetherauszug der kalischen Flüssigkeit ein in der Wärme leicht verdampfendes Oel, das ähnlich wie Propylamin riecht, stark alkalisch reagirt und widerlich, doch nicht bitter schmeckt. Mit Salzsäure geht es eine weiſse krystallisirende Verbindung ein, die leicht zerflieſst, in Weingeist löslich ist und mit Natronlauge versetzt eigenthümlich riechende Dämpfe entwickelt. Die salzs. Verbindung giebt mit Platinchlorid einen 31.35 Proc. Platin haltenden schmutzig gelben Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Sternchen, mit Goldchlorid einen blaſsgelben amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weiſsen krystallinischen, mit Kaliumquecksilberjodid, Natriumphosphormolybdat, Gerbsäure und Kaliumcadmiumjodid einen weiſsen, respect. gelben durch Ammoniak blau werdenden, respect. spärlichen, respect. keinen Niederschlag. Salpetersäure löst gelb, Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt röthlichbraun, später grün, natriummolybdathaltige Schwefelsäure beim Erwärmen blau, dann grau; Schwefelsäure färbt schmutzig braungelb, während Selmi (5) hier violettrothe Färbung wahrnahm. — Rörsch und Fassbender (6) berichten Aehnliches, nur fanden Sie sowohl in den Aetherauszügen der kalischen als auch sauren Flüssigkeit einen Körper, der sich gleich einem Alkaloïd verhielt. — Ad. Dupré (7) nimmt für sich und H. Bence Jones die Priorität (8) der Entdeckung dieses Leichenalkaloïds in Anspruch, bestätigt, daſs er nur aus kalischer Lösung in Aether übergehe und macht auf die blaue Fluorescenz seiner Lösungen, besonders der schwefelsauren, aufmerksam. Rörsch und Fassbender haben übrigens auch

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 912 u. 956. — (2) Jahresber. f. 1865, 684; f. 1867, 766. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1332. — (4) Jahresber. f. 1866, 758. — (5) Jahresber. f. 1873, 898. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1064. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1491. — (8) Jahresber. f. 1866, 758.

in frischer Ochsenleber einen aus kalischer und saurer Lösung in Aether übergehenden alkaloïdartigen Körper wahrgenommen.

Kohlehydrate; Glycoside.

Böttger (1) empfiehlt, das Schweizer'sche *Lösungsmittel* (2) derart zu bereiten, daſs feine Kupferspäne in eine Quetschhahnbürette gefüllt und mit starkem Ammoniak übergossen werden. Wird die Flüssigkeit wiederholt abgelassen und wieder eingegossen, so ist sie nach mehreren Stunden vollkommen gesättigt und löst Baumwolle bei mittlerer Temperatur mit Leichtigkeit.

W. Nägeli (3) betrachtet die *Stärke* als einen Complex verschiedener Modificationen, die von Jod blau, violett, roth, rothgelb und gelb gefärbt werden und in der angeführten Reihenfolge an Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Wasser zunehmen, so daſs die gelbe Modification mitunter fast unangreifbar ist. Die widerstandsfähigsten bilden die Hülle des Kornes, im Innern sind alle innig gemengt, so daſs beim Behandeln mit Wasser mehrere gleichzeitig in Lösung gehen. Kochen mit Wasser verwandelt die einzelnen Arten in immer leichter zersetzbare. Die verschiedenen Stärkesorten besitzen nicht dieselbe quantitative Zusammensetzung, Weizenstärke enthält mehr gelbe, fast keine blaue, viel violette, Kartoffelstärke viel blaue und gelbe, wenig violette Substanz. Durch Kochen der gelben Modification mit Wasser erhielt Nägeli eine in ganz kleinen Nadeln krystallisirende Substanz, das *Amylodextrin* $C_{36}H_{62}O_{31}$, das in kaltem Wasser fast nicht, leicht aber in solchem von 60 bis 65° löslich ist, ohne zuvor aufzuquellen. Die Substanz scheint allein nicht zu diffundiren, wohl aber mit

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 732. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 246; f. 1858, 199; f. 1859, 217, 542. — (3) Ann. Chem. **173**, 227; siehe auch Jahresber. f. 1857, 493; f. 1859, 544; f. 1863, 571.

anderen diffundablen Körpern. Kalilauge wirkt verändernd ein, in Folge dessen wird auch Fehling'sche Lösung leicht reducirt. Das Amylodextrin wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol schwer, nicht durch Gerbsäure, Bleiessig, schwach durch Barytwasser gefällt. Alle die Stärke verändernden Agentien wirken auch und viel leichter auf das Amylodextrin ein. Es geht vollständig in Dextrin über. Nägeli nimmt auch hier zwei, eine „violette" und eine „rothe" Modification an, für das Dextrin desgleichen zwei, eine „rothe" und eine gelbbraune. Die Stärkegruppe bestände demnach von der „gelben" Stärke bis zum „gelben" Dextrin aus einer ganzen Reihe von Körpern, von denen nur Stärke, Amylodextrin und Dextrin chemisch verschieden sind, die je wieder, durch physikalische Unterschiede bedingt, Modificationen zeigen.

A. Vogel (1) erhielt durch Behandeln gewöhnlicher weifser Oblaten mit warmem Wasser eine wasserklare Flüssigkeit, die Er als Titrir-Stärkekleister empfiehlt. Oblaten mit kaltem Wasser übergossen liefern eine sehr gut filtrirbare Lösung, die mit Jod deutlich reagirt und die nach Ihm eine wirkliche *Stärkelösung* ist.

J. Habermann (2) hat nun auch das *Amylum* und *Paraamylum* der Einwirkung von Brom, Wasser und Silberoxyd unterzogen. Die Reactionserscheinungen waren dieselben wie bei anderen Kohlehydraten (3). Aus den Oxydationsproducten wurden die Kalk-, Baryt- und Cadmiumsalze durch Sättigung der betreffenden Laugen mit Carbonaten dargestellt. Aus *Amylum* : Das Kalksalz war *dextrons. Calcium*, das Barytsalz, das Anfangs gummiartig eintrocknete, später aber in Krystallen anschofs, *glucons. Baryum. Aus Paraamylum* : Mit Baryt wurde das Salz der *Dextronsäure*, mit Kalk, der Löslichkeit und dem Krystallwassergehalte nach, das einer neuen, mit *Dextron-* und *Gluconsäure isomeren* Säure erhalten. Die freien Säuren bilden

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 7. — (2) Ann. Chem. Pharm. **172**, 11. — (3) Jahresber. f. 1861, 728; f. 1870, 838; f. 1872, 526.

saure farblose Syrupe. Die Säure aus Paraamylum ist mit jener aus Amylum demnach nicht identisch, geht aber durch den Einflufs einer Base, wie Baryt, in Dextronsäure über, wie Dextronsäure in Gluconsäure sich umzubilden scheint. Wie nachträglich gefunden wurde ist *Gluconsäure krystallisirt* zu erhalten.

C. O'Sullivan (1) giebt eine ausführliche Beschreibung Seiner schon früher (2) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von *Diastase* und verdünnten Säuren auf *Stärke*. Er findet, dafs *Dextrin* nicht durch blofses Fällen mit Alkohol, sondern nur durch Ansetzen mit Hefe und dann oft wiederholtem Niederschlagen durch Weingeist, von Zucker getrennt und rein erhalten werden kann. Den Zucker vollkommen zu entfernen gelang Ihm aber nicht. Reines Dextrin ist vollkommen weifs, enthält über Schwefelsäure getrocknet noch 1 Wasser, das erst nach 8-stündigem Trocknen bei 100° entweicht. Getrocknet löst es sich unter Temperaturerhöhung. Sein spec. Gew. ist 1·03845, sein Drehungsvermögen $[\alpha] = + 213$. Auch L. Bondonneau (3) konnte käufliches *Dextrin* durch Fällen mit Alkohol aus wässeriger Lösung von Zucker nicht trennen, erhielt aber ein vollkommen reines Product nach Kochen des Dextrins mit alkalischer Kupferchloridlösung. Sein Dextrin giebt mit Jod eine dunkelrothe Färbung, die bei 40° verschwindet, beim Erkalten wieder hervortritt, mit Aetznatron keine Braunfärbung, mit ammoniakalischer Silberlösung sowie Goldchlorid keinen, mit Barytwasser und ammoniakalischer Bleizuckerlösung je einen Niederschlag. Zuckerhaltige Dextrinlösungen werden von Alkalien braun bis schwarz gefärbt, von Silber- und Goldlösungen gefällt, dagegen wird bei steigendem Zuckergehalt die Barytreaction schwächer. Früher vollkommen reines Dextrin ist schon nach dem Trocknen bei 70°, wenn auch nur schwach (0·002 Proc.), zuckerhaltig. Vollkommen säurefreies Stärkemehl

(1) Monit. scientif. [3] **4**, 210. — (2) Jahresber. f. 1872, 771. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 50 u. 149.

enthält, stundenlang in trockener Atmosphäre erhitzt, nur geringe Mengen *Zucker*, diese steigen aber, wenn auch nur die leiseste Spur freier *Säure* zugegen und die Atmosphäre *feucht* ist. Die Gegenwart freier Säure beschleunigt aber auch die Dextrinbildung wesentlich Obiges erklärt den Zuckergehalt des käuflichen Dextrins. Zu ähnlichen Resultaten gelangte A. Poehl (1), Der untersuchte, ob *Glucose* im Weizen- und Roggenkorne präexistire, oder erst durch Einwirkung des Mucins oder Ceralins auf Stärke bei Gegenwart von *Wasser gebildet* werde. Bei 90° getrocknete rasch zerstofsene Körner mit Alkohol (95 Proc.) extrahirt, lieferten nicht die Spur Zucker, wohl aber ungetrocknete. Die gefundene Zuckermenge ist in der Regel gering, bedeutendere Mengen können als sicheres Zeichen dienen, dafs das untersuchte Product längere Zeit feucht war.

Nach Musculus (2) ist das Amylogen Flückiger's eigentlich nicht in Wasser löslich, da concentrirte Lösungen das Filter bald verstopfen und die mit Alkohol gefällte Verbindung, einmal trocken geworden, sich auch in kochendem Wasser nicht mehr löst. Er nimmt an, dafs das Amylogen noch die Structur der Stärke beibehalten habe. Wirklich *lösliche Stärke*, die frei von organisirter Substanz ist, erhält man (3), indem Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Lösung mit Kreide gesättigt und zum Syrup verdampft wird. Aus diesem scheiden sich bei längerem Stehen äufserst kleine Körnchen ab, deren Gröfse mit der Zeit zunimmt. Der Syrup abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen, in heifsem gelöst, fällt mit etwas Alkohol Amylogen heraus, die Lösung giebt beim Verdampfen eine vollkommen weifse Masse, die in kaltem Wasser nicht, leicht löslich in solchem von 50° ist, beim Erkalten nicht wieder herausfällt. Zur Trockene gedampft oder mit Alkohol gefällt löst sich der Niederschlag in warmem Wasser vollkommen wieder auf. Bei

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 321. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 26; Ann. chim. phys. [5] **2**, 385. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 854.

starker Abkühlung fällt er vollständig als dichter Bodensatz heraus, der dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Verunreinigt mit Dextrin oder Glucose zeigt er seine Eigenthümlichkeiten nicht. Er reducirt nicht, sein Rotationsvermögen ist das 4-fache der Glucose. Diastase wirkt auf ihn gleich wie auf gewöhnliche Stärke, nur rascher. Jod färbt verdünnte Lösungen roth, concentrirte violett. Mäfsig concentrirte Lösungen mit so viel Jod versetzt, dafs sie dunkelrothbraun gefärbt werden, nehmen beim Verdampfen an der Luft eine violette, endlich blaue Farbe an, die beim Verdünnen mit Wasser wieder violett, dann roth wird. Chlorcalciumlösung fällt aus der rothen Lösung einen blauen Niederschlag, der mit der gewöhnlichen Jodstärke nicht identisch zu sein scheint. Musculus bestätigt ferner die Angaben Schwarzer's (1) über die Spaltung der Stärke durch Diastase und sucht die Homogenität der gewöhnlichen Stärke zu beweisen.

E. J. Maumené (2) findet das *spec. Gewicht* des reinen *Rohrzuckers* bei 15° mit 1·5951, während ältere Bestimmungen höhere Dichten ergaben. Das Lösen von Rohrzucker in Wasser geht nicht ohne Volumveränderung vor sich, wenn Zucker und Wasser anders als in ungefähr gleichen Gewichtsmengen auf einander wirken. Bei überschüssigem Wasser tritt eine Contraction, bei überschüssigem Zucker eine Ausdehnung ein, welche beide allerdings nur gering sind.

Gewichtsmenge Zucker in 100 Wasser gelöst	Volum in cbcm				Differenz c — o
	des Zuckers a	des Wassers b	Totales		
			berechnet c (a + b)	beobachtet o	
9·403	5·8988	100·08751	105·9863	105·8765	+ 0·1098
74·434	46·6670	„	146·7505	146·5490	+ 0·2055
144·288	90·4633	„	190·5508	190·8082	— 0·2574
204·907	128·4679	„	228·5554	228·5642	— 0·0088

(1) Jahresber. f. 1870, 854. — (2) Bull. soc. chim. [2] **22**, 33.

Auf Grund dieser Beobachtungen corrigirt der Verfasser verschiedene Tabellen.

Wird nach E. Laborde (1) über vollkommen trockenen *Rohrzucker* ein Strom von gut getrocknetem *Ammoniakgas* geleitet, so wird ersterer anfangs opalisirend, nach etwa 12 Stunden dickflüssig. Der Zucker nimmt so im Maximum 7·83 Proc. Ammoniak auf, verliert aber einen Theil schon in schwächerem Gasstrome; der Luft ausgesetzt sinkt die Gewichtszunahme auf 1 bis 2 Proc. Nach 3 Monaten besaſs der Zucker noch 0·37 Proc. Ammoniak und einen stark bitteren Geschmack. *Glucose* wird unter gleichen Bedingungen rasch flüssig, es tritt Färbung und Bildung sehr kleiner nadeliger Krystalle ein.

Nach A. Gautier (2) entsteht ein neues *Isomeres der Saccharose*, wenn eine Lösung von vollkommen reiner Glucose in absolutem Alkohol unter stetem Kühlen mit Eis, langsam bei Abschluſs des Lichtes mit trockenem Chlorwasserstoffgase gesättigt wird. Die gesättigte Lösung wird erhitzt, im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, der gefärbte Syrup mit kohlens. und etwas Aetzbaryt abgesättigt, wiederholt in Alkohol (94 Proc.) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich durch Aether von einer stark bitter schmeckenden Substanz befreit. Der Körper ist farblos, von gummiartigem Ansehen und Geschmack, sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Bei 100° getrocknet verliert er 1/20 Wasser und wird hart und durchsichtig, vollkommen wasserfrei erhält man ihn jedoch nur durch mehrstündiges Trocknen bei 130° im Kohlensäurestrome. Er ist nicht gährungsfähig. Seine wässerige Lösung reducirt nicht Fehling'sche Flüssigkeit, durch Erhitzen derselben auf 160° bildet sich nach der Gleichung :



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

ein Zucker, der mit *Glucose* nicht identisch zu sein scheint, da er zwar Kupferlösung reducirt, aber stark süſs schmeckt und sehr schwer gährungsfähig ist. Der von Schützenberger

(1) Compt. rend. 78, 82. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 145.

erhaltene Körper $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (1) ist nach Gautier das *Octoacetylproduct* der oben beschriebenen neuen Zuckerart, deren Bildung Er mit dem Entstehen der Aldane (2) aus Fettsäurealdehyden vergleicht.

C. O'Sullivan (3) beschreibt auch die Darstellung und Eigenschaften der *Maltose* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (4). Sie ist in Alkohol schwerer löslich wie Dextrose, reducirt Kupferlösung wie 63·9 bis 65·5 Dextrose und besitzt ein Drehungsvermögen $(\alpha) = 150$. Das sonst Mitgetheilte ist im Wesentlichen identisch mit dem Jahresber. f. 1872, 771 Gesagten. E. Schulze (5) bestätigt O'Sullivan's Angaben, findet nur deren Drehungsvermögen mit $(\alpha) = 149{\cdot}5$ und die Reductionsfähigkeit gleich 66 bis 67 Dextrose.

L. Vignon (6) constatirt neuerdings, daſs vollkommen reiner *Mannit* das *polarisirte* Licht nicht *ablenkt*. Wird er jedoch mit Borsäure oder bors. Salzen in wässerige Lösung gebracht, so wird er rechtsdrehend und zwar bewirkt dieselbe Menge Borsäure an Basen gebunden ein stärkeres Drehungsvermögen als in freiem Zustande. So zeigte eine Borsäure-Mannitlösung, die ursprünglich eine Ablenkung von $\alpha = + 1{\cdot}38^0$ zeigte, mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat abgesättigt, Ablenkungen von $\alpha = + 5{\cdot}813$, $\alpha = + 6{\cdot}63$ und $\alpha = + 6{\cdot}73$. Die Rotationsfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu. Arsensäure und arsens. Alkalien rufen gleichfalls eine Rotationsfähigkeit hervor. Arsensäure wirkt schwach rechtsdrehend, das Drehungsvermögen wächst mit der Zeit. Die Lösung dann mit kohlens. Natron nach und nach abgesättigt, wird bis zu einem gewissen Grade immer stärker linksdrehend. Neutrales arsens. Natron bewirkt eine Rechtsdrehung die mit der Zeit nicht merklich wächst. Saures arsens. Kali (biarséniate de potasse) bewirkt Drehung nach links, die gleichfalls bis zu einer bestimmten Gröſse mit der Zeit wächst. Relativ gröſsere Mengen des Kalisalzes bewirken auch

(1) Jahresber. f. 1869, 751. — (2) Jahresber. f. 1872, 482. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 210. — (4) Jahresber. f. 1872, 771. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1047. — (6) Ann. chim. phys. [5] 2, 433.

stärkere Drehungen. Bei Anwendung von viel Arsensalz wird die Lösung schon bei ruhigem Stehen, rascher beim Kochen vollkommen fest, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren. Die so gebildete Masse ist leicht zerreiblich, sehr stark linksdrehend, leicht löslich in Wasser und sauer reagirend. Vignon hält dafür, dafs Mannit schon ursprünglich drehungsfähig sei. Mit Borsäure und Wasser bildet er, ohne irgend eine chemische Action einzugehen (die eingedampfte Borsäuremannitlösung hinterläfst ein Gemenge von Mannit und Borsäure) dissymmetrische Moleküle, die dann die Rotation erkennen lassen. Arsensäure, sowie deren saure Kalisalze leiten aber auch eine chemische Action ein, in Folge deren die anfangs gleichfalls nur durch unsymmetrische Stellung der Moleküle hervorgerufenen Rotationen verändert werden. Aus einer Versuchsreihe wurde das dem Mannit selbst zukommende Drehungsvermögen mit $\alpha = +0{\cdot}82550^{0}$ berechnet.

Mannitan (1) stellt Vignon dar, indem Er Mannit mit der Hälfte seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure auf 120^{0} erhitzt, mit Baryumcarbonat absättigt, mit Alkohol extrahirt und eindampft. Die Mannitanbildung beruht, wie Versuche feststellten, einfach auf blofser Wasserentziehung und nicht im Zerfallen einer etwa früher gebildeten Mannitsulfosäure. Die Zersetzung des *sulfomannits. Baryums* durch kochendes Wasser ist nie vollständig, was vielleicht auf dem Auftreten einer isomeren Verbindung beruht. Mannitan längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser erhitzt gab keine merklichen Mengen Mannit. Sein Drehungsvermögen ist $(\alpha)j = +36{\cdot}5^{0}$. *Nitromannitan* (2) wird erhalten, indem 1 Th. Mannitan in ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure (60^{0}) und $4^{1}/_{2}$ Th. Salpetersäure (1·5 spec. Gewicht) eingetragen, das Gemisch unter Abkühlung stehen gelassen, dann in viel Wasser geworfen wird, worauf der Bodensatz in Aether gelöst und dieser abgedunstet wird. In Aetheralkohollösung zeigte er ein Drehungsvermögen $(\alpha)j$ =

(1) Jahresber. f. 1856, 654. — (2) Jahresber. f. 1864, 583.

$+ 53{\cdot}26^0$ (1). Kochende Alkalien überführen ihn in eine schwärzliche gummöse, nicht explosive Masse, Ammoniumsulfhydrat führt ihn in Mannitan über. *Mannit* mit seinem halben Gewicht Wasser im Oelbade 1 bis 2 Stunden auf 295° *erhitzt* geht unter Ausscheidung einiger bräunlicher Flocken vollständig in Mannitan über. Wird aber durch 3 Stunden auf 280° erhitzt, so erhält man aufser geringen Mengen bräunlichen Zersetzungsproducten eine klebrige Masse, die durch Lösen in Alkohol leicht von unzersetztem Mannit getrennt werden kann. Mit Thierkohle gereinigt, eingedampft, bei 120° getrocknet und stehen gelassen, setzt der Syrup kleine Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit durch Alkohol von der löslichen Mutterlauge getrennt werden. In Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation verdampft entspricht der Körper, *Manniton* genannt, der Formel $C_6H_{12}O_5$. Er reducirt nicht Kupferlösung, schmeckt süfs und besitzt ein Drehungsvermögen $(\alpha)j = -25^0$. Auf 295° erhitzt geht er in Mannitan über. — Die syrupöse Mutterlauge, die keine Krystalle mehr absetzte, durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Filtriren über Thierkohle, Eindampfen, Waschen mit Aether gereinigt, endlich auf 120° erhitzt, bildet eine leicht bräunliche dickflüssige Masse. 6 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser gekocht giebt sie weder Mannit noch Mannitan, mit Schwefelsäure giebt sie eine Sulfosäure, deren Barytsalz sehr leicht löslich ist, mit Salpetersäure ein dem Nitromannitan ähnliches Product. Auf 295° erhitzt geht sie in Mannitan über. Sie schmeckt bitterlich süfs, wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig, ist linksdrehend und zwar ist $(\alpha)j = 5{\cdot}59^0$. Sie entspricht der Formel $C_{12}H_{26}O_{11}$ und ist der *Aether des Mannits.*

H. Vohl (2) fand bei Wiederholung Seiner früheren Versuche (3), dafs *Inosit* mit concentrirter Salpetersäure behandelt gleichzeitig zwei Nitroverbindungen liefere. Zu diesem Behufe wird fein gepulverter wasserfreier Inosit unter beständigem Um-

(1) Jahresber. f. 1872, 155. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 106. — (3) Jahresber. f. 1856, 666 und f. 1858, 490.

rühren entweder in gut abgekühlte concentrirte Salpetersäure (1. Hydrat), oder in ein kaltes Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. concentrirte Schwefelsäure eingetragen. In letzterem Falle verwandelt sich der Inosit augenblicklich in eine sandig krystallinische Masse, die im ersteren Falle auf Zusatz von Schwefelsäure herausfällt. Die mit Wasser gewaschene Substanz in siedendem Alkohol gelöst scheidet beim Erkalten rhombische Tafeln und Säulen des *Hexanitroïnosits* $C_6H_6(NO_2)_6O_6$ aus, die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten zuerst weiſse concentrisch gruppirte Nadeln von *Trinitroïnosit* $C_6H_9(NO_2)_3O_6$, dann eine gummiartige Masse, die mit Schwefelammonium Inosit regenerirte.

E. Lehmann (1) hat *Kirschen-*, *Pflaumen-*, *Aepfel- und Pfirsichkerne* auf ihren *Amygdalin*gehalt untersucht, indem Er sie zerrieben mit Petroleumäther kalt entfettete und dann genau nach der Liebig-Wöhler'schen Methode vorging, die sich als die zweckmäſsigste erwies. Alle die genannten Kerne gaben, theilweise ältere Angaben dadurch berichtigend, krystallisirtes Amygdalin, mit all' seinen Eigenschaften, nur mit etwas höherem Schmelzpunkt (125°). Der Gehalt an Amygdalin betrug (in oben gebrauchter Reihenfolge) 0·82, 0·96, 0·6 und 2·35 Proc. — *Faulbaumrinde und Kirschlorbeerblätter* wurden je mit absolutem Alkohol heiſs ausgezogen, die Abkochungen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt und wochenlang stehen gelassen, wobei Chlorophyll und Gerbstoffe niedergeschlagen wurden. Erwärmt, filtrirt und mit Aether gefällt, wurde in beiden Fällen ein amorphes Product erhalten (2), das mit Alkohol ausgekocht frei von Zucker war. Faulbaumrinde lieferte 0·7, Kirchlorbeerblätter 1·38 Proc. desselben. Die alkoholischen Auszüge destillirt gaben im Destillate freie Blausäure, die wahrscheinlich in den Pflanzentheilen präexistirt. Die amorphen Producte erscheinen frisch gefälllt in mikroskopischen Körnchen, die überaus rasch zerflieſsen, über Schwefelsäure getrocknet hellgelb glasglänzend, bei 100°

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 449. — (2) Jahresber. f. 1852, 662.

getrocknet bräunlich. Sie sind diffusionsfähig, linksdrehend $(\alpha)\omega = 23{\cdot}4$, schmecken dem Salicin ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie violett, später bräunlichgelb. Mandelemulsion zersetzt sie schwieriger als krystallisirtes Amygdalin, Barytwasser liefert beim Kochen amygdalins. Baryt und Ammoniak, von letzterem aber (auf wasserfreie Substanz gerechnet) nur halb so viel wie bei dem krystallisirten Glucoside. Für das Product aus Faulbaumrinde berechnet der Verfasser die Formel $C_{80}H_{156}N_2O_{71}$, für das aus Kirschlorbeerblättern $C_{80}H_{134}N_2O_{60}$. Er sieht beide als intermediäre Producte zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure an, die sich durch einen verschiedenen Wassergehalt unterscheiden, der durch höheres Trocknen entfernt werden könne. $C_{80}H_{156}N_2O_{71} = \left(\begin{Bmatrix}C_{20}H_{27}NO_{11}\\C_{20}H_{26}O_{12}\end{Bmatrix}\right)_2 + 25\,H_2O$; $C_{80}H_{134}N_2O_{60} = \left(\begin{Bmatrix}C_{20}H_{27}NO_{11}\\C_{20}H_{26}O_{12}\end{Bmatrix}\right)_2 + 14\,H_2O$. Als bei der Darstellung nicht Bleioxyd verwendet, sondern nur mit Alkohol operirt wurde, resultirte derselbe Körper, nur mit anderem Wassergehalt: $C_{80}H_{110}N_2O_{48} = \left(\begin{Bmatrix}C_{20}H_{27}NO_{11}\\C_{20}H_{26}O_{12}\end{Bmatrix}\right)_2 + 2\,H_2O$. Diesen intermediären Körper, wohl $C_{40}H_{53}NO_{23}$, nennt Lehmann *Laurocerasin*. In süfsen Mandeln fand Er kein Amygdalin, ihr Zucker ist krystallisirbar, wahrscheinlich Traubenzucker. Der Zucker der untersuchten Kerne krystallisirt, jener der Faulbaumrinde und Kirschlorbeerblätter nicht.

F. Tiemann und W. Haarmann (1) haben das *Coniferin* und dessen Spaltungsproducte untersucht. Die Gewinnung desselben nahmen sie in derselben Weise vor, wie Kubel (2). Zur Entfernung von Verunreinigungen empfehlen Sie aufserdem das Fällen mit geringen Mengen Bleiacetat und Ammoniak, wodurch harzige und färbende Körper niedergeschlagen werden, während Coniferin in Lösung bleibt, das durch Kohlensäure entbleit wird. Die im Jahresber. f. 1866, 674 angeführten Eigenschaften dieses

(1) In der S. 519 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 674.

Glucosids werden entweder bestätigt, oder weiter nicht erwähnt. Angeführt wird noch, dafs die wässerige Coniferinlösung mit Schwefelsäure versetzt anfangs weifs, dann violett getrübt, bei weiterem Zusatze klar und tiefroth gefärbt wird. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es tiefblau gefärbt (Fichtenholzreaction). Mit verdünnten Säuren gekocht giebt es nur harzige Körper. Auf Grund der Spaltungserscheinungen wird die neue Formel $C_{16}H_{22}O_8 + 2$ aq. aufgestellt (1).

Eiweifskörper.

G. Stillingfleet Johnson (2) hat *Verbindungen* von *Eieralbumin* mit *Säuren*, u. z. mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure dargestellt, indem Er das Eieralbumin in einen Pergamentdialysator brachte und mit den verdünnten Lösungen der genannten Säuren, die im äufseren Gefäfse sich befanden, durch 24 Stunden in Berührung liefs. Die Mehrzahl dieser Verbindungen sind gallertig. Auf die durch die Lieberkühn'sche Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ repräsentirte Eiweifsmenge enthalten die Verbindungen 2 Mol. Salpetersäure, 2 Mol. Salzsäure, 1 Mol. Schwefelsäure, $^2/_3$ Mol. Orthophosphorsäure. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Metaphosphorsäure, Pikrinsäure werden diese Verbindungen gefällt, Kaliumferrocyanid, Chlorammonium, basisch-essigs. Blei, Alkohol, Carbolsäure, Quecksilberchlorid, Chlorbaryum, Silbernitrat und Tannin fällen einige, dagegen andere nicht.

A. Gautier (3) löste *Blutfibrin* in Kochsalzlösung, versetzte die Flüssigkeit zur Verhinderung der Fäulnifs mit einer Spur Blausäure und unterwarf sie der Dialyse, bis das Kochsalz fast vollständig entfernt war. Die salzfreie Lösung ent-

(1) Siehe S. 519. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 734. — (3) Compt. rend. 79, 227.

hielt zwei Eiweifskörper, welche offenbar durch *Spaltung des Fibrins* bei der Lösung entstanden, der eine wird coagulirt in der Hitze, ferner gefällt durch Mineralsäuren und durch Aetzsublimat, er zeigt die procentische Zusammensetzung des Albumins; der zweite, welcher in der Hitze nicht coagulirt wird, giebt eine an phosphorsaurem Kalk und Magnesia reiche Asche. Gautier erinnert bei dieser Gelegenheit daran, dafs Er mehrere Jahre früher, als Béchamp (1), gezeigt habe, das *Eieralbumin* bestehe aus zwei durch ihr Rotationsvermögen und Coagulationstemperatur von einander verschiedenen Eiweifskörpern. A. Béchamp (2) bemerkt dazu, dafs Gautier mit Gemengen gearbeitet habe und dafs seine Bestimmungen des Rotationsvermögens der aus dem Eieralbumin erhaltenen Eiweifskörper nicht richtig sind.

Gautier (3) hat durch verdünnte Lösungen von *Eieralbumin* mehrere Tage lang einen Strom von Wasserstoff streichen lassen; dieselben erwiesen sich gegen die Angaben von Mathieu und Urbain (4) nach dieser Behandlung in der Hitze coagulirbar. Gautier hat die Beobachtung gemacht, dafs bei niederer Temperatur eingetrocknetes Eiweifs die Eigenschaft, in der Hitze zu coaguliren, verliert, diese aber wieder erhält, wenn man durch dessen Lösung Kohlensäure leitet. V. Urbain (5) wendet dagegen ein, dafs Gautier nicht nachgewiesen hat, dafs seine Eiweifslösungen frei von Kohlensäure waren und dafs sie es nach der angewendeten Behandlung nicht sein konnten.

A. Béchamp (6) fand, dafs *Caseïn* beim Erhitzen auf 140° sich zerlegt, ein Theil ist in alkalischer Lauge löslich, der andere nicht, von dem letzteren löst sich etwas in Essigsäure. Comaille und Millon hatten angenommen, dafs bei 150° Wasser fortgeht, ohne dafs das Caseïn zersetzt würde. Caseïn in Essigsäure gelöst und im Vacuum abgedampft liefert eine geruchlose,

(1) Compt. rend. **77**, 1558. — (2) Compt. rend. **79**, 393. — (3) Bull. soc. chim. [2] **22**, 51. — (4) Jahresber. f. 1873, 859. — (5) Bull. soc. chim. [2] **22**, 484. — (6) Compt. rend. **78**, 1575.

sauer schmeckende, hornartige Masse, 100 Caseïn nehmen 33·1 Essigsäure auf. Auch Buttersäure verbindet sich leicht mit Caseïn.

J. Birot (1) hat *pathologische eiweifshaltige Flüssigkeiten* untersucht; Er theilt die darin enthaltenen Eiweifskörper, so wie Béchamp, in zwei Gruppen, in *Albumine* und *Zymase* ein. Die Albumine sind nach der Fällung durch Alkohol in Wasser unlöslich, Zymase ist nach dieser Fällung löslich. Die Coagulationstemperatur und das Rotationsvermögen der aus verschiedenen Flüssigkeiten dargestellten Eiweifskörper ist verschieden.

N. Gréhant und E. Modrzejewski (2) liefsen entgastes *Blut* und *Blutserum* im Vacuum bei 45° bis 60° einige Tage stehen, es entwickelten sich erhebliche Gasmengen, deren Analyse ein Gemenge von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff ergab; *Hühnereiweifs* in derselben Weise behandelt lieferte ein Gasgemenge von derselben Zusammensetzung, nebst etwas Schwefelwasserstoff.

H. Kämmerer (3) versetzte filtrirte Lösung von *Hühnereiweifs* mit wenig *Quecksilberchlorid*, so dafs keine Coagulation eintrat, erwärmte hierauf auf 30° bis 40° und fand, dafs sich Quecksilberchlorür gebildet hatte. Er erklärt die Wirkung des Quecksilberchlorids im Blute nach diesem Versuche durch die zerstörende Wirkung des Chlors, welches bei der Chlorürbildung abgespalten wird. Aus dem Chlorür kann sich durch die Gegenwart von Kochsalz und activem Sauerstoff wieder Chlorid bilden.

J. Personne (4) fand, dafs neben den Aetzalkalien auch Magnesia, die doppelt-kohlens. Salze des Kaliums und Natriums, bors. und phosphors. Natrium und die thierischen Flüssigkeiten mit alkalischer Reaction, wie *Blut, Eieralbumin,* aus dem *Chloral* Chloroform abscheiden, wenn sie mit demselben auf 40° erwärmt

(1) Compt. rend. **79**, 1503. — (2) Compt. rend. **79**, 234. — (3) N. Rep. Pharm. **23**, 412. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 385; Compt. rend. **78**, 129.

werden. Frisches Blut wird durch Chloral vollständig coagulirt, bleibt roth und verändert sich nicht weiter, Muskelsubstanz in Chlorallösung eingetaucht widersteht bei gewöhnlicher Temperatur der Fäulnifs. *Eiweifs* giebt mit *Chloral* eine *Verbindung*, die nach dem folgenden Schema entstehen dürfte :



$$C_{72}H_{114}N_{18}O_{11}S + 2\,(C_2HCl_3O,\ H_2O) - H_2O.$$

Die Verbindungen des Chlorals mit den Eiweifskörpern sollen die Ursache der lange andauernden Wirkung des Chloralhydrats sein, indem sie gewissermafsen im Organismus ein Chloroformreservoir bilden, das successive zersetzt wird, so dafs auf einmal nur geringe Chloroformmengen auftreten. Das Chloral eignet sich nach Personne zum *Conserviren animalischer Substanzen*.

H. Byasson (1) ist bezüglich des Verhaltens des *Chlorals* zum *Eiweifs* zu anderen Resultaten gelangt, als Personne. Eiweifslösung und Chloralhydratlösung liefern je nach dem Concentrationsgrade entweder eine trübe Flüssigkeit, aus der sich selbst nach längerem Stehen nichts abscheidet, oder einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen zwar noch Chloral enthält, nach dem Waschen mit Alkohol aber kein Chloral mehr enthält.

Pflanzenchemie.

A. Mayer (2) stellte Vegetationsversuche mit verschiedenen Pflanzen an, um die Frage über die *Aufnahme des Ammoniaks durch oberirdische Pflanzentheile* zu entscheiden; Er führte den Blättern theils gasförmiges, theils gelöstes kohlensaures Ammoniak zu, während die Wurzeln kein Ammoniak erhielten. Durch die Resultate Seiner Versuche gelangt Er zu den Schlufsfolgerungen : 1) Die höheren Gewächse sind befähigt, ihren

(1) Compt. rend. 78, 649. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 778; Landw. Vers.-Stationen von Nobbe 17, 329.

grünen Organen dargebotenes gasförmiges oder in Wasser gelöstes kohlens. Ammoniak in sich aufzunehmen. 2) Diese Ammoniakaufnahme ist keine rein mechanische, sondern hat unter günstigen Umständen eine physiologische Verarbeitung zur Folge, sie ist eine Form der Stickstoffassimilation. 3) Die Ernährung einer Pflanze durch so aufgenommenes Ammoniak kann beim Fehlen von sonstiger Stickstoffnahrung dieselbe zu einer üppigeren Vegetation, zu einer Mehrproduction von organischer Substanz veranlassen. 4) Die grünen Gewächse sind an allen ihren Organen in sehr verschiedenem Grade für kohlens. Ammoniak empfindlich, so dafs bei allzustarker Einwirkung ein Absterben der betreffenden Pflanzentheile eintritt. Für sehr empfindliche Pflanzen ist deshalb der Nachweis der Assimilation von Ammoniak aufserordentlich erschwert oder unmöglich gemacht. Die Aufnahme von Ammoniak aus der atmosphärischen Luft durch die Blätter ist zwar theoretisch möglich, aber bei der Spärlichkeit, mit welcher die atmosphärischen Quellen fliefsen, hat dieser Vorgang keine erhebliche praktische Bedeutung. Die *Papilionaceen* zeigen hinsichtlich dieses Vorganges bis jetzt keine hervorstechenden Besonderheiten; denn dafs sie gegen gröfsere Concentrationen von Ammoniak besonders empfindlich sind, steht zu der praktischen Erfahrung in keinerlei greifbarer Beziehung.

Th. Schloesing (1) hat Versuche über die *Aufnahme des Ammoniaks der Luft durch die Blätter der Pflanzen* angestellt. Er zog zwei Tabakpflanzen unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem einzigen Unterschiede, dafs die eine ihre Blätter in einer kohlens. Ammoniak enthaltenden, die andere in einer ammoniakfreien Atmosphäre entwickelte. Der Versuch dauerte etwa anderthalb Monate, nach Beendigung desselben wurden Blätter, Knospen, Stengel und Wurzeln separat gesammelt, getrocknet, gewogen und untersucht. Die in der am-

(1) Dingl. pol. J. **214**, 404; Compt. rend. **78**, 1700; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 45.

moniakhaltigen Atmosphäre gezogene Pflanze enthielt 2·22 Proc., die in der ammoniakfreien Atmosphäre gezogene nur 1·77 Proc. Stickstoff; von dem den Blättern zugeführten Ammoniak waren drei Viertel assimilirt worden. Auf den Nicotingehalt war die Ammoniakzufuhr ohne Einflufs.

P. P. Deherain (1) zeigt durch Versuche, dafs organische Substanzen, wie z. B. Zucker, Humussubstanzen u. s. w., welche in Zersetzung begriffen sind, Stickstoff aufnehmen, indem sie durch den bei der Zersetzung sich bildenden Wasserstoff Veranlassung zum Entstehen von Ammoniak geben; die Gegenwart von Sauerstoff hindert diesen Procefs wesentlich, indem derselbe den nascirenden Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Deherain schliefst aus Seinen Versuchen, dafs der Boden in seinen unteren Schichten den Stickstoff der Atmosphäre aufnimmt und sich damit anreichert. — R. Warington (2) bemerkt dazu, dafs Deherain bei keinem seiner Versuche das Ammoniak, welches sich gebildet haben soll, nachgewiesen und dafs Er übersehen hat, dafs dem Boden auch durch den Regen Ammoniak zugeführt wird.

F. H. Storer (3) hat Untersuchungen über den *Werth des Stickstoffs* im Boden bei der Ernährung der Pflanzen angestellt.

G. Villes (4) führte verschiedene *Vegetationsversuche* aus, bei welchen Er den Boden mit phosphors., phosphorigs. und unterphosphorigs. Salzen, mit salpeters. und salpetrigs. Salzen, mit Ammoniak, Aethylamin, Methylamin, Harnstoff, Aethylharnstoff, Tetramethylammoniumchlorid, Oxamid, Dimethyloxamid, Diäthyloxamid, cyans. Kalium und oxalsaurem Ammoniak düngte. Die Resultate der erzielten Ernten waren nicht allein von der Menge des zur Düngung angewendeten Phosphors und Stickstoffs, sondern auch sehr wesentlich von der Verbindung abhängig, in welcher die düngenden Elemente geboten worden waren.

(1) Chem. News **29**, 271. — (2) Chem. News **30**, 18. — (3) Bull. of the Bussey institution **2**, 252. — (4) Chem. News **30**, 278, 287.

P. P. Dehérain und H. Moissan (1) bestätigen die von anderen Forschern gemachte Beobachtung, daſs *grüne Blätter im Dunkeln Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben* und daſs die Kohlensäureabgabe mit der Zunahme der Temperatur wächst, Sie vergleichen die von den Blättern im Dunkeln gebildete Kohlensäure mit der von kaltblütigen Thieren durch die Athmung ausgeschiedenen, Sie zeigen, daſs besonders das bei niederer Temperatur ausgeschiedene Kohlensäurevolum geringer ist als das des aufgenommenen Sauerstoffs, woraus Sie schlieſsen, daſs ein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs zur Bildung von Oxalsäure und anderen Pflanzensäuren verwendet wird, endlich zeigen Sie, daſs die Blätter noch Kohlensäure zu entwickeln fortfahren, auch wenn die sie umgebende Atmosphäre keinen Sauerstoff mehr enthält.

J. Böhm (2) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Respiration der Landpflanzen* (3) ausführlich mitgetheilt.

J. Macagno (4) hat Untersuchungen über den *Einfluſs des Lichts auf die Vegetation* ausgeführt.

Ganeau (5) hat vorwiegend mikroskopische Untersuchungen über das *Pflanzen-Protoplasma* ausgeführt.

E. Prillieux (6) hat mikroskopische Untersuchungen über die *Bildung* von *Gummi* angestellt. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, welche die Entstehung des Gummi's durch Umwandlung der Gefäſswände erklären, fand Er, daſs das Gummi in den Gefäſsen in Form feiner Tröpfchen entsteht, die sich allmählich vereinigen.

Böttger (7) fand, daſs mäſsig concentrirte Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron in noch höherem Grade als die früher empfohlene Ammoniakflüssigkeit, die Keimkraft, besonders der Kaffeebohnen, erhöhen; diese letzteren zeigen, wenn sie mit

(1) Compt. rend. 78, 1112. — (2) Chem. Centr. 1874, 492, 503, 521, 587. — (3) Jahresber. f. 1873, 841. — (4) Gazz. chim. ital. 1874, 196. — (5) Compt. rend. 79, 509. — (6) Compt. rend. 78, 185. — (7) Dingl. pol. J. 212, 444.

verdünnter Aetzkalilösung übergossen werden, schon nach 3 Stunden 1 bis 2 mm lange schweeweifse Wurzelkeime.

G. Bunge (1) macht darauf aufmerksam, dafs es unstatthaft ist, die *Natronbestimmung in Pflanzenaschen* nur in dem in Wasser löslichen Theile vorzunehmen, da das Natron mit den phosphors. alkalischen Erden im Wasser unlösliche Doppelsalze bildet. Er fand in dem unlöslichen Theile der Asche von *Samen* der *Gartenbohne* beträchtliche Mengen von Natron, während die wässerige Lösung der Asche fast kein Natron enthielt. Peligot (2) hatte in der Asche von der ganzen Pflanze kein Natron gefunden. In der *Asche* von *Klee*, *Wiesenheu*, von *Erdbeeren*, *Aepfeln* und *Runkelrüben* fand Bunge Natron, wenngleich in nicht erheblicher Menge. Die Ansicht Peligot's, dafs es natronfreie Pflanzen giebt und dafs das Natron für den Lebensprocefs vieler Pflanzen entbehrlich ist, hält Er durch dessen Analysen für nicht erwiesen.

F. H. Storer (3) theilt die Resultate mehrerer Analysen von *Holzaschen* mit, sowie auch eine Zusammenstellung von älteren Analysen verschiedener *Pflanzenaschen*.

F. M. Rimmington (4) beobachtete, dafs der einem Infusum von Quassiaholz zugesetzte *Alkohol* nach längerer Zeit in *Essigäther* verwandelt worden war; diese Umwandlung führt Er auf die Gegenwart von niederen pflanzlichen Organismen zurück, welche Er in dem Bodensatze mit dem Mikroskope auffand.

A. Vogel und L. Raab (5) haben durch Ihre Untersuchungen über die *Wirkung des Camphers* auf das *Pflanzenleben* dargethan, dafs bei manchen Pflanzen der Campher eine ihre Vegetation fördernde Wirkung ausübt, während er bei anderen Pflanzen entweder keine oder eine schädliche Wirkung zeigt. Der Keimvorgang der Samen wird durch Campher beschleunigt

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 16. — (2) Jahresber. f. 1867, 768 und f. 1873, 840. — (3) Bull. of the Bussey institution 2, 191. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 201. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 4, 1014; Chem. Centr. 1873, 712; N. Rep. Pharm. 22, 545.

und die bereits theilweise erloschene Keimkraft wieder erweckt. Aehnlich dem Campher verhält sich terpentinölhaltiges Wasser.

M. Mercadante (1) hat wässerige Auszüge von Dünger und von Humus mit *Gerbsäure* versetzt und einen Niederschlag von organischer Substanz erhalten, der auch den gröfsten Theil der für die Pflanzen wichtigen Mineralsubstanzen einschliefst. Er findet hierin eine Erklärung des schädlichen Einflusses, welchen gerbsäurehaltige Materialien auf viele Pflanzen ausüben.

O. Kohlrausch (2) theilt Erfahrungen über den Einflufs des *rhodanhaltigen schwefels. Ammoniaks* auf das Pflanzenwachsthum mit. Er düngte mit einem aus unbrauchbar gewordener Laming'scher Masse dargestellten schwefels. Ammoniak, welches 2·52 Proc. Rhodanammonium enthielt, ein Rübenfeld, ferner Gartenerde, in welche Gerste und Sommerweizen gesäet wurden. In allen Fällen war ein verspätetes Aufgehen der Samen und eine sehr kümmerliche Entwickelung der Pflanzen wahrzunehmen, am empfindlichsten zeigte sich der Weizen. Aehnliche Erfahrungen haben auch C. Schumann (3) und P. Wagner (4) gemacht.

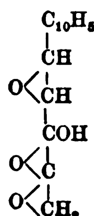
Th. Lettenmayer und C. Liebermann (5) haben eine schwarze glasglänzende spröde Masse untersucht, welche sich an einem faulenden Buchenholzstocke befand; sie erwies sich als Gemenge von Salzen der *Huminsäure*.

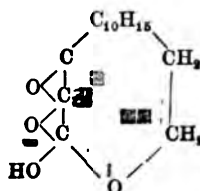
E. Filhol (6) erhielt durch Zerlegen von *Chlorophyll*-lösungen mit verdünnter Salzsäure eine dunkle unlösliche Substanz; dieselbe erscheint aus den Monocotyledonen dargestellt in mikroskopisch kleinen Büscheln krystallisirt, aus den Dicotyledonen amorph. Diese Substanz löst sich leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1463; Gazz. chim. ital. 1874, 484. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 425. — (3) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1872, 280. — (4) Zeitschr. für d. landwirthschaftl. Vereine d. Grofsherzogth. Hessen 1873. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 408. — (6) Compt. rend. **79**, 612; vgl. Jahresber. f. 1868, 789.

Eisessig; die Lösungen mit den verschiedenen Lösungsmitteln bereitet besitzen verschiedene Färbungen, sie zeigen alle ein dem Chlorophyll ähnliches Absorptionsspectrum und Fluorescenz; am Lichte entfärben sie sich allmählich. Concentrirte Salzsäure sowie concentrirte Schwefelsäure lösen die Substanz allmählich zu grünen Flüssigkeiten, welche nicht fluoresciren und andere Absorptionsspectra zeigen, als die früher angeführten Lösungen.

St. Cannizzaro und Amato (1) erhielten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf *Santonsäure* einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$, welcher specifisch leichter als Wasser ist, zwischen 235° und 245° siedet und ein Jodid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}J$ giebt. Auf Grund dieser Reaction glauben Cannizzaro und Amato, daſs die Constitution der Santonsäure durch eine der beiden folgenden Formeln auszudrücken sei:





Durch mehrtägiges Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entsteht ferner eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 160·5° (bei einem Drucke von 10 mm Quecksilber) schmilzt und bei 238° bis 240° destillirt. Diese Substanz hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel des Santonins, Cannizzaro und Amato nennen sie *Metasantonin*.

F. Sestini (2) erhielt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf *Santonsäure* ein *Acetylderivat* von der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}(C_2H_3O)O_4$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1103; Gazz. chim. ital. 1874, 446, 452. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1461.

Zd. H. Skraup (1) erhielt bei der Analyse der *Chrysophansäure*, die Er aus *Rhabarber* dargestellt hatte, Zahlen, welche der Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ entsprechen, den Schmelzpunkt der Säure fand Er bei zwei Bestimmungen 162° bis 164° und 165° bis 172°. Die Lösung der Chrysophansäure in Ammoniak wird allmählich violett, dann blau, auf Zusatz von Säuren fällt ein blauer Körper, der sich in Alkalien mit blauer Farbe wieder löst. Essigsäureanhydrid wirkt auf Chrysophansäure ein, es entsteht ein Acetylproduct von der Zusammensetzung $C_{32}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{10}$. Brom erzeugt aus der Chrysophansäure zwei gebromte Producte, deren Trennung sehr schwierig ist, das eine gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{32}H_{14}Br_8O_{10}$ hinweisen. Durch Behandeln der alkalischen Chrysophansäurelösung mit Zinkstaub, mit Natriumamalgam, sowie durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chrysophansäure bei 170° konnten keine Reductionsproducte von für die Untersuchung geeigneter Beschaffenheit erhalten werden. Durch Chromsäure wird die Chrysophansäure selbst bei lange andauerndem Kochen nicht verändert. — Bei der Untersuchung des *Emodins* fand Skraup, dafs demselben die Formel $C_{32}H_{24}O_{11}$ entspricht, sie weist auf die Verwandtschaft des Emodins mit der Chrysophansäure hin. Warren de la Rue und Müller (2) hatten dem Emodin die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ gegeben. Ein durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 170° erhaltenes *Acetylproduct*, sowie die kirschroth gefärbten *Kalk-* und *Barytverbindungen* des Emodins wurden nicht näher untersucht.

E. v. Sommaruga (3) erhielt aus dem *Aloïn* der *Soccotrinaloë* durch Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und *Aloëtinsäure*. Die Soccotrinaloë giebt mit Salpetersäure behandelt neben Aloëtinsäure und Oxalsäure *Chrysamminsäure*, welche in goldglänzenden Nadeln erhalten wurde. Das *Soccotraloïn* entspricht der Formel $C_{15}H_{16}O_7$, während dem *Barbadaloïn* nach Sten-

(1) Wien. Acad. Ber. 70, 235. — (2) Jahresber. f. 1857, 517. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 23; Wien. acad. Anzeiger 1874, 116.

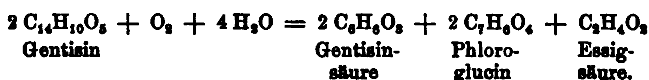
house (1) die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ und dem *Nataloïn* nach Tilden (2) $C_{16}H_{18}O_7$ zukommt.

F. A. Flückiger und E. Buri (3) haben das in den Blüthen des *Kosobaumes* (*Hageria abyssinica* Lamarck) enthaltene *Kosin* näher untersucht. Dasselbe ist schwefelgelb, in rhombischen Formen krystallisirt, löst sich bei 15° in concentrirter Schwefelsäure, krystallisirt beim Abkühlen unverändert aus, es verliert beim Erwärmen auf 142° kein Wasser, schmilzt bei dieser Temperatur, bei weiterem Erhitzen macht sich Geruch nach Buttersäure bemerkbar und es entsteht ein brauner Theer. Im Wasser ist das Kosin fast unlöslich, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Weingeist ist es leicht löslich, auch wässerige Lösungen von Alkalien und kohlens. Alkalien nehmen das Kosin auf, Säuren fällen es aus den alkalischen Lösungen. Die Lösung des Kosins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen roth und riecht nach Buttersäure, Eisenchlorid färbt eine weingeistige Kosinlösung nach kurzer Zeit bleibend roth, verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Kosin nicht ein, schmelzendes Kali erzeugt Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und eine braune schmierige Masse. Die Elementaranalyse des Kosins gab Zahlen, welche der Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$ entsprechen. Durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Kosin entsteht *Isobuttersäure* und ein rother amorpher Körper, dem je nach seiner Darstellung mit kalter oder warmer Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{22}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$ zukommt. Durch Natriumamalgam entsteht aus Kosin ein flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_{22}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz von der Farbe des Goldschwefels, deren Zusammensetzung der Formel $C_5H_5O_2$ entspricht. Essigsäureanhydrid erzeugt aus dem Kosin *Acetylkosin* von der Zusammensetzung $C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$. Das von Bedall (4) dargestellte *Koussin* ist ein Gemenge, in welchem sich wechselnde

(1) Jahresber. f. 1850, 546. — (2) Jahresber. f. 1871, 811. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 193. — (4) Jahresber. f. 1859, 585 und f. 1862, 513.

Mengen von reinem Kosin finden. Flückiger und Buri halten das Kosin für eine ätherartige Verbindung der Isobutylsäure.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (1) erhielten bei der Zersetzung des *Gentisins* durch schmelzendes Aetzkali *Essigsäure, Phloroglucin* und eine Verbindung, welche nach der Formel $C_7H_6O_4$ zusammengesetzt ist, die *Gentisinsäure*, die weder mit Protocatechusäure, noch Dioxybenzoësäure, noch Oxysalicylsäure, noch Hypogallussäure identisch ist. Die Gentisinsäure zerlegt sich, wenn sie über ihren Schmelzpunkt (197°) erhitzt wird, in Kohlensäure und *Pyrogentisinsäure* von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2$; sie stimmt mit keiner der bekannten Verbindungen von derselben Zusammensetzung (Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon) in ihren Eigenschaften überein. Die Zerlegung des Gentisins durch Aetzkali drücken Hlasiwetz und Habermann durch folgende Gleichung aus :



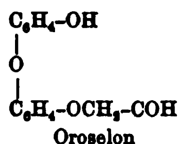
$$\underset{\text{Gentisin}}{2\,C_{14}H_{10}O_5} + O_2 + 4\,H_2O = \underset{\text{Gentisinsäure}}{2\,C_6H_6O_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Die Verbindungen des Gentisins mit Metallen fanden Hlasiwetz und Habermann anders zusammengesetzt, als Baumert (2). Dem *Gentisinkalium* und *Gentisinnatrium* kommen die Formeln $C_{14}H_9KO_5$ und $C_{14}H_9NaO_5$ zu. Acetylchlorid erzeugt aus Gentisin *Acetylgentisin* $C_{14}H_8O_5(C_2H_3O)_2$.

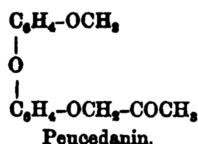
H. Hlasiwetz und H. Weidel (3) haben das *Peucedanin* und *Oroselon* näher untersucht. Durch Zerlegen einer alkoholischen Peucedaninlösung mit heifser wässeriger Salzsäure, sowie durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über Peucedanin erhielten Sie Oroselon, bei der letzteren Reaction nebenbei auch ein farbloses, mit grüngesäumter Flamme brennbares Gas, welches wahrscheinlich Chlormethyl ist. Das nach beiden Methoden dargestellte Oroselon zeigte die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$. Angelicasäure trat weder bei der Zerlegung mit Salz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 652; Wien. Acad. Ber. **70**, 211. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 809. — (3) Ann. Chem. **174**, 67; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 651; N. Rep. Pharm. **23**, 780.

säure noch bei der Behandlung des Oroselons mit weingeistiger Kalilauge auf; Wagner (1) giebt dieselbe als Zerlegungsproduct des Oroselons durch Kali an. — Durch Schmelzen mit Kali wird das Oroselon unter Bildung von *Resorcin* und Essigsäure zerlegt. Das Peucedanin lieferte beim Schmelzen mit Kali nur wenig Resorcin. Mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt liefert das Oroselon ein Acetylderivat von der Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. Durch die Einwirkung von Valerylchlorid auf Oroselon entsteht *Monovalerylori oroselon* $C_{14}H_{11}(C_5H_9O)O_4$, welches in seiner Eigenschaft mit dem *Athamantin* nicht übereinstimmt. Durch Zerlegung mit Salzsäuregas liefert das Valeryloroselon neben Oroselon Valerylchlorid. Das Verhältniſs des Peucedanins und Oroselons erklären sich Hlasiwetz und Weidel durch folgende Formeln :



Oroselon



Peucedanin.

Das Peucedanin wäre demnach gewissermaſsen das dem aldehydartigen Oroselon entsprechende Keton.

E. v. Gorup-Besanez (2) erhielt, in der Absicht, aus der *Meisterwurzel Peucedanin* darzustellen, einen neuen Körper, den Er *Ostruthin* nennt. Die Darstellung geschah auf folgende Weise : Die zerkleinerten Wurzeln wurden mit heiſsem Weingeist ausgezogen, das Filtrat vom Weingeiste durch Destillation befreit, der klebrige Rückstand mit Aether, dem etwas Ligroïn zugesetzt war, extrahirt, die ätherische Flüssigkeit mit so viel Ligroïn versetzt, daſs starke Trübung eintrat und nach Ausscheidung einer harzigen Masse filtrirt; das Filtrat hinterlieſs beim Verdampfen des Aethers gelb gefärbte rhombische Krystalle, welche durch Absaugen, Lösen in Kali, Fällen durch Kohlensäure, neuerliches Lösen in Alkohol und Fällen durch

(1) Jahresber. f. 1860, 549. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 564; N. Rep. Pharm. 23, 525.

Wasser als feine seideglänzende farblose Nadeln erhalten wurden; die Analyse ergab die empirische Formel $C_{14}H_{17}O_3$. Das Ostruthin schmilzt bei 115°, erstarrt bei 91° zu einer zuerst wachsartigen, dann strahlig-krystallinischen Masse; es ist in Alkohol leicht löslich, die Lösungen fluoresciren schön himmelblau, in Wasser ist es unlöslich, Alkalien und Ammoniak lösen es zu fluorescirenden Flüssigkeiten. Concentrirte Schwefelsäure löst es, Wasser scheidet es aus dieser Lösung wahrscheinlich unverändert aus, kalte Salpetersäure löst ohne bemerkbare Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich Untersalpetersäure; durch Verdünnen der salpeters. Lösung mit Wasser fällt ein citrongelber Körper heraus, wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilauge wird das Ostruthin zersetzt, die Lösung färbt sich braun, verdünnte Schwefelsäure fällt daraus ein amorphes Harz, Angelicasäure wird dabei nicht gebildet. Das *Ostruthin* ist mit dem *Imperatorin* nicht identisch (1), beide Körper sind Bestandtheile der Meisterwurzel, welche verschiedenen Entwickelungsphasen der Pflanze angehören. Der Angabe v. Gorup-Besanez's, die Identität von *Imperatorin* und *Peucedanin* sei nicht vollständig erwiesen, tritt R. Wagner (2) entgegen, indem Er auf eine von Ihm (3) dieſsbezüglich ausgeführte Arbeit verweist.

Pavesi und Rotondi (4) haben einen von B. Pavia bei der Darstellung von Buxin aus *Buxus sempervirens* als Nebenproduct erhaltenen Körper, das *Parabuxin* untersucht. Das *Parabuxinsulfat* $C_{26}H_{48}N_2O$, SH_2O_4 ist in Weingeist unlöslich, aus der heiſsen wässerigen Lösung krystallisirt es in Warzen. Das Chlorhydrat, das entsprechende Chlorplatinat und die freie Base sind auch analysirt worden.

Grieſsmayer (5) destillirte wässeriges *Hopfen*extract mit Kali oder gebrannter Magnesia, neutralisirte das nach Ammoniak und *Trimethylamin* riechende Destillat mit Salzsäure, ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 809. — (2) Daselbst 694. — (3) Jahresber. f. 1854, 688. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 590; Gazz. chim. ital. 1874, 198. — (5) Dingl. pol. J. **212**, 67; Monit. scientif. [3] **4**, 721.

	Kohlen-stoff	Wasser-stoff	Sauer-stoff	Stick-stoff	Asche	
Lycopodium complanatum	45·78	6·25	40·66	1·84	5·47	Proc.
„ „	45·62	6·26	40·79	1·84	5·49	„
Equisetum hyemale	41·94	5·89	39·23	1·12	11·82	„
„ „	41·96	6·01	39·21	1·12	11·70	„
Aspidium marginale	44·77	5·99	41·97	2·08	5·19	„
„ „	44·70	6·05	42·03	2·05	5·17	„
Cyathea canaliculata	45·39	6·11	39·82	1·12	7·56	„
„ „	45·33	6·21	39·76	1·10	7·60	„
„ „	48·72	4·89	38·84	1·42	6·49	„
„ „	48·61	4·95	38·53	1·42	6·49	„

M. Hodges (1) hat die *Jutefaser*, welche von *Corchorus capsularis* und *C. olitorius* stammt, untersucht. Schwefelsaures Anilin färbt die Faser goldgelb. 100 Th. der Faser enthalten :

Wachs und in Aether lösliches Fett . . .	0·235
Gerbsäure und in Alkohol löslicher Farbstoff	1·135
Zucker, Pectin u. s. w.	2·427
Lösliche stickstoffhaltige Substanz	0·512
Unlösliche stickstoffhaltige Substanz . . .	2·433
Mineralische Stoffe	1·010
Zellsubstanz	92·248
	100·000.

F. Sestini (2) hat die als Düngmittel benutzte Meerespflanze *Posidonia oceanica* untersucht. Er fand in der lufttrockenen Pflanze :

Wasser	26·15	Proc.
Fett	2·55	„
Proteïnsubstanzen	3·77	„
Kohlehydrate	61·26	„
Mineralsubstanz	6·27	„

Die Asche enthält :

Kali	4·070	Proc.
Natron	8·612	„
Kalk	36·894	„
Magnesia	14·503	„

(1) Inst. 1874, 352. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 182.

Eisenoxyd mit Spuren von Thonerde	7·621	Proc.
Schwefelsäure	3·053	„
Phosphorsäure	2·544	„
Kieselsäure und in Salzsäure Unlösl.	20·864	„
Chlor, Jod u. andere nicht bestimmte Substanzen	1·839	„

v. Gorup-Besanez (1) fand in dem frischen Safte der *Wickenkeime*, wenn sich dieselben bei Ausschlufs des directen Sonnenlichtes gebildet hatten, stets *Leucin* und *Asparagin*, in den *Wickensamen* konnte Er nur Leucin nachweisen. — Aus den *Wickensamen* hat v. Gorup-Besanez (2) ferner ein *Ferment* abgeschieden, welches Stärke in Zucker überführt und Eiweifskörper in Peptone verwandelt. Er stellt dieses Ferment dar, indem Er die mit Alkohol erschöpften Wickensamen mit Glycerin extrahirt, die Glycerinlösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether fällt und den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Glycerin und Fällen durch Alkohol und Aether reinigt. Das Ferment ist stickstoff- und schwefelhaltig, löst sich sowohl in Glycerin, als Wasser und hinterläfst beim Verbrennen ziemlich viel Asche.

J. Müller (3) hat bei der Untersuchung von zwei *Safransorten* dieselben mit kohlensaurem Kalk und mit Schwerspath verfälscht gefunden.

L. Howie (4) giebt ein Verfahren an, um in der *Rhabarber* und im *Senf Curcuma* zu entdecken. Die gepulverten Substanzen werden auf weifses Papier gebracht und mit einigen Tropfen Chloroform übergossen; nach dem Verdampfen des Chloroforms sieht man um das Pulver herum einen gelben Fleck von verschiedener Intensität; bringt man auf diesen einen Tropfen concentrirte Boraxlösung und einen Tropfen Salzsäure, so tritt bei Anwesenheit von Curcuma binnen wenigen Secunden eine entschiedene Röthung ein, durch Zusatz von Kalilauge wird eine schwarze oder grünlichschwarze Färbung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 146, 569. — (2) Daselbst, 1478. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 517. — (4) Arch. Pharm. [3] 5, 251.

erzeugt. — Verschiedene Rhabarbersorten geben mit Chloroform auf weifsem Papier behandelt verschiedene Färbungen, welche Howie zur Unterscheidung der Sorten benutzt.

A. Wynter Blyth (1) hat in verschiedenen Sorten von *Pfeffer* den Gehalt an Asche, hygroskopischer Feuchtigkeit, alkoholischem Extract, wässerigem Extract und Stickstoff bestimmt.

P. Trojanowsky (2) hat mehrere Sorten von *Zimmt*- und *Cassia*rinde untersucht. Er fand in 100 Theilen des lufttrockenen Pulvers :

	Cinn. ceylan.	Cinn. chinens.	Cinn. chin.	Cassia lignea	Cassia lignea
Aetherisches Oel . . .	3·77	1·89	1·93	4·45	1·17
In Aether lösliches Harz	1·44	0·26	1·25	1·30	0·76
In Aether unlösl. Harz	7·40	8·19	12·74	16·49	5·85
Gerbsäure	2·06	2·08	0·82	2·03	3·12
Amylum	2·82	4·43	—	5·70	—
Schleim	3·70	8·56	4·31	5·12	2·78
Asche	4·96	1·00	2·30	3·97	2·06.

J. R. M. Irby und J. A. Cabell (3) fanden in 6 Sorten von *Virginiatabak* :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Gesammtasche	8·943	9·292	12·340	14·839	13·391	11·062	Proc.
Gesammtstickstoff	3·188	2·633	3·725	5·762	5·338	5·258	„
Nicotin	3·325	3·586	5·276	7·086	6·202	3·862	„

Die Zusammensetzung der Asche variirt sehr bedeutend selbst bei Tabak aus einer nnd derselben Gegend; Irby und Cabell haben diefs nachgewiesen, indem Sie einzelne Blätter aus denselben Bündeln untersuchten.

O. Krause (4) hat den *Tabakrauch* auf *Kohlenoxyd* und Kohlensäure geprüft; Er fand in dem durch Ansaugen mit einem Aspirator oder mit dem Munde erhaltenen Rauche verschiedener Cigarrensorten 9·4 bis 16 Vol.-Proc. Kohlensäure

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 342; Chem. News 30, 170. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 418. — (3) Chem. News 30, 117. — (4) Dingl. pol. J. 213, 495.

und 8·7 bis 13·8 Vol.-Proc. Kohlenoxyd. Der Rauch einer locker gestopften Pfeife enthielt 14·7 Vol.-Proc. Kohlensäure und 5·2 Proc. Kohlenoxyd, der einer fest gestopften Pfeife 9·2 Proc. Kohlensäure und 9·2 Proc. Kohlenoxyd.

G. W. Wigner (1) hat in 61 *Thee*-Sorten den Gehalt an Asche, im Wasser löslichen, in Säure löslichen Aschenbestandtheilen, Kieselsäure und Alkali (als Kali berechnet), sowie an wässerigem Extract bestimmt :

	Gesammtasche	In Wasser lösl. Asche	In Salzsäure lösl. Asche	Kieselsäure	Alkalien als Kali berechnet
Mittelwerthe von 24 Sorten [1])	5·66	3·01	2·21	0·44	1·62 Proc.
Mittelwerthe von 12 Sorten [2])	5·77	2·99	2·22	0·56	1·67 „
Mittelwerthe von 4 Sorten [3])	5·57	2·92	2·10	0·55	1·59 „

[1]) Aus Originalkisten entnommen. — [2]) Von Kleinhändlern. — [3]) Besonders feine Sorten.

	Wässeriges Extract bei 105° getrocknet	Asche des Extractes
Mittelwerthe von 25 Sorten	31·35	4·16 Proc.

Hodges (2) untersuchte zwei *Theesorten* von *Cachar,* die eine von *Thea viridis* 1), die andere von einer Bastardpflanze stammend 2). 100 Theile der Theesorten enthielten :

	1)	2)
Feuchtigkeit	16·06	16·20
Organische Substanz	78·81	78·98
Mineralische Stoffe	5·13	4·82
Stickstoff (im getrockneten Thee)	4·74	2·81.
100 Theile Asche enthielten :	1)	2)
Kali	35·200	37·010
Natron	4·328	14·435
Chlor	3·513	2·620
Schwefelsäure	5·040	6·322
Phosphorsäure	18·080	9·180
Eisenoxyd	2·493	2·463
Manganoxydul	1·024	0·800
Kalk	8·986	5·533
Magnesia	4·396	5·910
Sand und Kieselsäure	0·500	1·300
Kohle	2·900	1·880
Kohlensäure	13·590	12·600.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 909. — (2) Chem. News **30**, 114.

Auch die obersten und die unteren Schichten des Bodens, auf welchem der Thee gewachsen war, hat Hodges untersucht.

A. Wynter Blyth (1) fand in ächt *indischem* schwarzem *Thee* :

Extract	33·900	Proc.
Lösliche Asche	2·863	„
Unlösliche Asche	3·288	„
Tannin	11·500	„
Gesammtammoniak	0·850	„

H. Weppen (2) erhielt aus einer Sorte von *chinesischem Thee*, welche kein Coffeïn enthielt, Zimmtsäure; diese stammte wahrscheinlich aus Storax, der dem Thee des Geruches wegen zugesetzt worden war.

S. Dana Hayes (3) fand in vielen *Geheimmitteln*, ja sogar im *Branntwein Opium* oder *Morphin*.

J. E. de Vrij (4) hat Seine (5) Untersuchungen über den Alkaloïdgehalt verschiedener Sorten von *Chinarinden* von *Ootacamund* fortgesetzt :

100 Thl. bei 100° getrocknete Rinde enthalten :

		Gesammt-alkaloïde	In Aether lösl. Alkaloïde	Reines Chinin	Chininsulfat
C. succirubra	1.	10·86	3·705	0·793	1·057
	2.	10·40	7·654	4·653	6·204
	3.	9·154	5·707	2·754	3·672
	4.	10·67	3·142	1·413	1·884
	5.	8·696	3·307	1·382	1·843
	6.	8·176	2·973	1·185	1·580
	7.	10 37	4·193	2·024	2·700
C. Pahudiana	8.	2·51	1·038	0·032	—
	9.	2·028	1·324	0·606	0·808
	10.	4·80	2·862	0·783	1·044
C. officinalis	11.	10·86	4·228	2·804	3·738
	12.	6·944	2·244	1·273	1·697
	13.	6·734	2·670	1·681	2·241
	14.	4·288	2·080	0·825	1·100
	15.	3·72	3·297	2·60	3·466.

J. E. Howard (6) untersuchte die Rinde einer *Bastard-*

(1) Chem. News **30**, 212. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 9. — (3) Chem. News **30**, 154. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 869. — (5) Jahresber. f. 1873, 787. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 1.

pflanze von *Cinchona calisaya* und *Cinchona succirubra*. Er fand :

Schwefels. Chinin	0·170
Schwefels. Cinchonin	0·170
Cinchonin	0·170
Chinamin	0·100
Amorphe Alkaloïde	0·700.

C. B. Shuttleworth (1) giebt unter Bezugnahme auf die vorliegenden Untersuchungen über die Bestandtheile der *Coca*blätter (2) Vorschriften zur Bereitung von Infusum Cocae, Ext. Cocae aquosum, Ext. Cocae alcoholicum; Ext. Cocae fluidum, Tinct. Cocae.

E. Lehmann (3) hat Untersuchungen über den Gehalt verschiedener Pflanzentheile an *Amygdalin* ausgeführt. Er fand in den *Kirschenkernen* 0·82 Proc., in den *Pflaumenkernen* 0·96 Proc., in den *Aepfelkernen* 0·6 Proc. und in den *Pfirsichkernen* 2·35 Proc. krystallisirten Amygdalins, welchem alle Eigenschaften des aus den bitteren Mandeln dargestellten Glycosids zukommen. Die *Faulbaumrinde* lieferte 0·7 Proc. und frische *Kirschlorbeerblätter* gaben 1·38 Proc. von *amorphem Amygdalin*. Lehmann hält das amorphe Amygdalin für eine Verbindung von Amygdalin mit Amygdalinsäure und schlägt für dasselbe den Namen *Laurocerasin* vor.

Nach den Untersuchungen von Attfield (4) enthalten die *Blumenblätter* von *Papaver Rhoeas* kein Morphin.

In den officinellen *Mohnfrüchten* fand G. Krause (5) 0·0021 Proc. *Morphin*, 0·0009 Proc. *Narcotin* und wenig *Meconsäure*. Die untersuchten Früchte waren unreif; in den reifen Früchten fand Wittstein kein Morphin.

P. Cazeneuve (6) fand in der ächten *Angusturarinde* bei der mikroskopischen Untersuchung zahlreiche mit oxals. Kalk erfüllte Zellen, und Zellen mit körnigem Inhalt, den Er für

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 483. — (2) Jahresber. f. 1860, 365; f. 1861, 773; f. 1862, 376; f. 1863, 447; f. 1865, 451. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 33, 65. — (4) Arch. Pharm. [3] **4**, 438. — (5) Arch. Pharm. [3] **5**, 507. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 7.

Cusparin hält; dieser wird durch verdünnte Salpetersäure roth gefärbt; die *unächte Angusturarinde* enthält keinen oxals. Kalk, durch Salpetersäure wird sie an allen Stellen roth gefärbt; die Korkschichte der ächten Rinde wird durch Salpetersäure nicht sichtbar verändert, die der unächten Rinde wird roth.

Rabuteau (1) erhielt durch Destillation der Blätter von *Jaborandi* mit Wasser ein Destillat, welches den Geruch der Drogue sehr entschieden besaſs; in dem wässerigen Auszuge befindet sich eine in Alkohol lösliche, bitter schmeckende Substanz. Weder in dem Destillate, noch in dem Extracte konnte Rabuteau ein Alkaloïd nachweisen, Er fand durch Versuche die schweiſstreibenden und Speichel absondernden Wirkungen des Jaborandi bestätigt. — W. Martindale (2) hat erfolgreiche Versuche über die Wirkungen des *Jaborandi* angestellt; Er ist der Ansicht, daſs die Drogue nicht identisch ist mit der Rutacee *Philocarpus pinnatifolius*, wie Gubler und Baillon annehmen, da Versuche mit den Blättern der letzteren nicht die physiologischen Wirkungen von Jaborandi zeigten.

Ch. L. Mitchell (3) fand in der Wurzel von *Veratrum viride Jervin.*

E. Nölting und A. Kopp (4) haben in dem alkoholischen Auszug der *Kawawurzel* (5) neben dem *Kawaïn*, welches auch kein Glycosid ist, einen ebenfalls neutralen und stickstofffreien Körper in Form prismatischer Nadeln erhalten, welcher wie das Kawaïn bei der Oxydation Benzoësäure liefert. Bei der vielfachen Uebereinstimmung der Eigenschaften des Kawaïns mit denjenigen des Cubebins sind jedoch die Nitrirungsproducte verschieden. — Cuzent (6) bemerkt, daſs Er (5) zuerst einen krystallinischen Bestandtheil der Wurzel aufgefunden habe.

O. Zinoffsky (7) hat bei der Bestimmung des *Aconitins in verschiedenen Aconitumarten* folgende Resultate erhalten :

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 911. — (2) Daselbst [3] 5, 364. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 796. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 920. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 551. — (6) Monit. scientif. [3] 4, 920. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 4, 616.

100 Theile	A. stoerkeanum	A. napellus	A. variegatum	
frische Blätter vor dem Aufblühen gaben	0·1699	0·1776	0·1670	Aconitin
frische Stengel vor dem Aufblühen gaben	0·1166	0·1236	0·1009	„
frische Blüthen vor dem vollständigen Aufblühen gaben	0·3418	0·4350	0·4850	„
frische Blätter nach dem Aufblühen gaben	0·2710			
frische Stengel nach dem Aufblühen gaben	0·2770			
frische vollständig entfaltete Blüthen gaben	0·7294.			

D. Hanbury (1) macht Mittheilungen über die Abstammung und naturhistorischen Eigenschaften der *Pareira Brava.*

T. und H. Smith (2) fanden in *Cannabis indica* erhebliche Mengen von salpeters. Kalium.

A. Boutin (3) fand in dem trockenen Kraute von *Amarantus melancholicus ruber* 16 Proc. und in dem trockenen Kraute von *Amarantus atropurpureus* 22·77 Proc. salpeters. Kalium.

E. S. Wayne (4) fand in den *Blättern* von *Ricinus communis Ricinin* (5) und beträchtliche Mengen von salpeters. Kalium. Die Blätter liefern 24 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung :

Kalk	33·40	Proc.
Magnesia	6·20	„
Kali	27·15	„
Natron	2·12	„
Eisenoxyd	0·70	„
Phosphorsäure	6·68	„
Schwefelsäure	2·90	„
Chlor	1·63	„
Kohlensäure	16·20	„
Kieselsäure und Sand	2·41	„
Verlust	0·61	„
	100·00.	

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 109. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 881. — (3) Compt. rend. 78, 261; vgl. Jahresber. f. 1873, 859. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 749. — (5) Jahresber. f. 1864, 457.

v. Gorup-Besanez (1) fand im Safte der *Beeren* von *Ampelopsis hederacea* Weinsäure, weins. Salze, Traubenzucker, Gummi, pectinähnliche Körper, Oxalsäure und *Brenzcatechin*.

E. Z. Grofs (2) untersuchte *Coptis trifolia Salisbury* und fand in dieser Pflanze neben *Berberin* ein neues Alkaloïd, das Er *Coptin* nennt; dieses ist farblos, giebt mit Kaliumquecksilberjodid einen krystallinischen Niederschlag, löst sich in kalter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erwärmen purpurroth wird. Aufserdem enthält die Pflanze noch Albumin, Harz, fettes Oel, Farbstoff, Extractivstoff, Zucker, Pflanzenfaser und 4 bis 5 Proc. Asche, wovon $^1/_{10}$ Kieselsäure ist.

C. Fredigke (3) erhielt aus der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* 0·65 Proc. *Gelseminsäure* (4) und 0·49 Proc. *Gelsemin*.

Das von Wiesner beobachtete Grünwerden der *Neottia Nidus avis* erklärt Prillieux (5) dadurch, dafs die in der Pflanze zahlreich enthaltenen braunen, mikroskopisch kleinen Flitterchen beim Behandeln mit Weingeist, Aether, Benzin, Säuren, Alkalien und kochendem Wasser sich unter Bildung von Chlorophyll zerlegen.

R. Guérin (6) fand, dafs der halbflüssige Inhalt der *Auswüchse* von *Rosa rubiginosa* in Aether, Alkohol, Chloroform, Ammoniak löslich ist, die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und wird durch Ammoniak intensiv grün gefärbt.

R. Bender (7) fand in einem Präparate, das zur Bereitung von Kleister dienen sollte und aus den Früchten der *Rofskastanie* durch längeres Erwärmen auf 30°, Entfernen der Schalen und Pulvern erhalten war, Stärkemehl, Traubenzucker, Dextrin, Gerbsäure, fettes Oel und Alkalisalze.

A. Müntz (8) fand in *Penicillium glaucum Mannit*, in *Mucor mucedo Trehalose*, in *Aethalium septicum* gleichfalls *Tre-*

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 180. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 53. — (3) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 652. — (4) Jahresber. f. 1870, 884. — (5) Arch. Pharm. [3] **2**, 437. — (6) Compt. rend. **78**, 187. — (7) Arch. Pharm. [3] **5**, 121. — (8) Compt. rend. **79**, 1182; vgl. Jahresber. f. 1873, 829.

halose, in der Bierhefe dagegen keinen Zucker oder zuckerähnlichen Körper.

Hartsen (1) versuchte ohne Erfolg den Farbstoff des *Brandpilzes* vom *Mais* zu extrahiren. Durch Destillation mit Wasser liefert der Pilz ein unangenehm riechendes Destillat, in welchem sich nach längerem Stehen eine campherartige Substanz abscheidet. Salpetersäure bringt bei der Einwirkung auf den Pilz den Geruch nach bitteren Mandeln hervor.

A. Rosenstiehl (2) beschreibt die Reindarstellung der *Krappfarbstoffe : Alizarin, Pseudopurpurin, Purpurin* und des Hydrats vom letzteren, sowie die färbenden Eigenschaften derselben. Durch Einwirkung von reducirenden Substanzen auf Purpurin und Pseudopurpurin erhielt Er niemals Alizarin, sondern ein Isomeres desselben, das *Purpuroxanthin.*

C. Etti (3) hat den Farbstoff von *Bixa orellana (Orlean-Farbstoff),* sowie eine *Natriumverbindung* desselben im krystallisirten Zustande erhalten.

Maschke (4) fand, dafs *Hämatoxylin*lösung bei ammoniakfreier Atmosphäre in einer Platinschale gekocht sich nur bräunlich oder bräunlichgelb färbe, in einem Reagirglase gekocht jedoch nach wenigen Secunden Purpurfärbung annehme, im letzteren Falle müssen also durch Zersetzung des Glases Alkalien ins Wasser gelangt sein, denn nur bei Gegenwart von Sauerstoff und Alkalien wird das Hämatoxylin purpurroth. Das Hämatoxylin ist wegen seiner Empfindlichkeit gegen Alkalien ein sehr geeigneter Indicator in der Acidimetrie.

C. Liebermann (5) hat den grünen Farbstoff *Xylindeïn,* welcher sich unter dem pathologischen Einflusse von *Peziza aeruginosa* in absterbendem Holze von Buche, Eiche und Birke bildet, aus dem Holze mit kaltem Phenol extrahirt, die Lösung mit Aether gefällt und hierauf durch Lösen in warmem Phenol und Erkaltenlassen in kleinen kupferglänzenden vierseitigen

(1) Compt. rend. **78**, 441. — (2) Compt. rend. **79**, 680. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 446. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1535. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1102.

Plättchen krystallisirt dargestellt. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab : 65·48 Proc. C, 4·71 Proc. H und 1·0 Proc. N.

J. B. Barnes (1) empfiehlt, den *Infusen* von *Pflanzentheilen* geringe Mengen von *Chloroform* zuzusetzen, um dieselben zu conserviren. — F. J. Barret (2) bestätigt die von Barnes angegebene conservirende Eigenschaft des Chloroforms.

Nach Ch. Umney's (3) Beobachtungen beginnt ein flüssiges *Extract* der *Süſsholzwurzel* nach kurzer Zeit zu gähren und bedeutende Mengen von unlöslichen Körpern abzuscheiden, selbst wenn demselben 11 Proc. Alkohol zugesetzt wurden.

J. B. Moore (4) empfiehlt, das *Extract* der *Paullinia sorbilis* aus der letzteren durch Anwendung einer Mischung von gleichen Theilen starken Weingeistes und Wassers zu bereiten.

E. R. Squibb (5) bespricht die bekannten Methoden zur Bereitung des *Ergotins*, die Verunreinigungen des käuflichen *Mutterkorns* und die medicinische Anwendung der aus Mutterkorn dargestellten Präparate.

Zur Bereitung von *Vanilleextract* giebt E. P. Nichols (6) folgende Vorschrift :

Vanille	4 Unzen
Tonkabohnen	8 Unzen
Fuselfreien Alkohol . .	8 Pints

werden durch 14 Tage digerirt, der filtrirten Flüssigkeit werden 32 Unzen Zuckersyrup zugesetzt.

Ch. L. Eberle (7) empfiehlt zur Bereitung der Tinctur und des Extracts der *Colombo* Weingeist zu verwenden, der nicht unter 44 Proc. Alkohol enthält.

C. Schneider (8) empfiehlt, die Bereitung des *Extractum ligni Campechiani* durch Infundiren des Holzes mit heiſsem Wasser und Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit bei 35° bis

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 441. — (2) Daselbst, 442. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 442. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 462. — (5) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 637. — (6) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 597. — (7) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 594. — (8) Arch. Pharm. [3] **4**, 519.

40° im luftverdünnten Raume darzustellen, da ein so bereitetes Extract sich fast vollständig im Wasser löst, während das nach der Pharm. g. durch Kochen des Holzes mit Wasser bereitete Extract beim Behandeln mit Wasser einen bedeutenden Rückstand hinterläfst.

J. F. Judge (1) dampfte einen mit verdünntem Alkohol bereiteten Auszug von *Sarsaparilla* auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Teiges ein, und fand, dafs dieser in Weingeist von der Concentration, wie er zur Extraction der Wurzel verwendet worden war, fast vollständig löslich sei. Er schliefst daraus, dafs die Temperatur des Wasserbades auf die wesentlichen Bestandtheile der Sarsaparilla keinen schädlichen Einflufs übe. — Ein haltbares *Extract* der *Sarsaparilla* erhielt Judge (2) durch Behandeln der Wurzel mit einer Mischung von 5 Thl. Alkohol und 3 Thl. Wasser.

Ch. Umney (3) fand das spec. Gew. des *Saftes* der *Kreuzbeeren* in frischem Zustande 1·075, nach einem Jahre 1·035, der käufliche Saft besafs ein spec. Gew. von 1·004 bis 1·007, war demnach mit Wasser verdünnt.

J. R. Jackson (4) beschreibt die Gewinnung und Verwendung des *Saftes* der *Agave americana*. Der gegohrene Saft enthält Alkohol, Zucker, Schleim und Kali.

Enders (5) empfiehlt zur Bereitung des *Syrupus amygdalarum*, die Mandeln mit Wasser zu einer dünnen Emulsion zu verarbeiten, den Zucker darin zu lösen und das Ganze im Wasserbade rasch zu einem trockenen Pulver zu verdampfen. Von diesem Pulver wird bei jedesmaligem Gebrauche die entsprechende Menge mit Wasser behandelt, um den Syrup zu bereiten.

Nach F. A. Flückiger's (6) Untersuchung des *Stearoptens* aus dem *ätherischen Oele* der *Muscatnüsse*, welches gewöhnlich *Myristicin* genannt wird, ist dasselbe entgegen den bisherigen

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 48. — (2) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 596. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 21. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 461. — (5) Arch. Pharm. [3] **4**, 511. — (6) N. Rep. Pharm. **22**, 117.

Angaben im Wasser unlöslich, aus seiner Lösung in Weingeist krystallisirt dieser Körper in Schüppchen, die Muscatgeruch besitzen; die Analyse ergab 75·4 Proc. Kohlenstoff, 12·28 Proc. Wasserstoff.

J. Homeyer (1) hat aus dem *Eucalyptusöle* das *Eucalyptol* von Cloëz (2) durch fractionirte Destillation dargestellt und zunächst gefunden, dafs dasselbe durch Destillation über Natrium sauerstofffrei zu erhalten ist; es siedet bei 172° bis 175° und besteht aus einem Terpen und *Cymol*, das Eucalyptusöl enthält aufserdem noch ein bei 150° bis 151° siedendes Terpen und einen sauerstoffhaltigen, zum Cymol in einfacher Beziehung stehenden Körper, dem die Formel $C_{10}H_{14}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ zukommt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die bei 172° bis 175° siedende Fraction wurden *Paratoluylsäure* und *Terephtalsäure* erhalten.

J. Moss (3) untersuchte *japanesisches Pfeffermünzöl*; dasselbe fing bei 206° an zu sieden, bei 210° blieb die Temperatur einige Zeit constant, dann stieg sie auf 218°. Durch Abkühlen des flüssigen Oeles konnten keine Krystalle erhalten werden. Das *Stearopten* von japanesischem Pfeffermünzöl zeigte einen Schmelzp. von 39°, einen Erstarrungsp. von 37·5° und den Siedep. bei 215°; diese Zahlen weichen nur wenig von jenen ab, die Oppenheim (4) gefunden hat.

C. Jehn (5) untersuchte die Reactionen von *Chloralhydrat* auf verschiedene *Pfeffermünzöl*-Sorten. Das *französische* Oel wird durch Chloralhydrat sehr bald röthlich gefärbt, die Farbe geht beim Erwärmen in kirschbraun über, das *deutsche* Oel nimmt eine hellbräunliche Farbe an, beim *englischen* Oel tritt die Färbung am schwächsten hervor.

M. A. Frebault (6) studirte Veränderungen, welche am *Pfeffermünzöl* durch Pikrinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure hervorgebracht werden. Durch die Einwirkung

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 335. — (2) Jahresber. f. 1870, 587. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 366. — (4) Jahresber. f. 1861, 683. — (5) Arch. Pharm. [3] **5**, 326. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 977.

dieser Säuren, besonders leicht durch Pikrinsäure, entsteht aus dem Pfeffermünzöl eine grüne Substanz, welche rothe Fluorescenz zeigt und in vielen Reactionen mit dem Chlorophyll übereinstimmt. Frebault nimmt an, dafs durch die Einwirkung der genannten Säuren aus Substanzen, die in dem ungefärbten Pfeffermünzöl enthalten sind, Chlorophyll gebildet werde, indem zunächst *Phyllocyanin* und *Phylloxanthin* entstehen, welche zusammen die grüne Substanz liefern.

Ap. Kurbatow (1) erhielt durch Destillation von *Weihrauch* mit Wasser ein *ätherisches Oel,* welches bei 160° bis 170° siedet. Durch fractionirte Destillation erhält man als Hauptmenge das unter 160° siedende *Oliben* und einen kleinen Theil eines über 175° siedenden sauerstoffhaltigen Oels. Das Oliben entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, liefert mit trockenem Salzsäuregas *salzs. Oliben* als krystallinische, in Alkohol leicht lösliche, campherartig riechende, bei 127° schmelzende Substanz. Das *Harz* des Weihrauchs dürfte aus Condensationsproducten des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ bestehen. — Aus dem *Calmusöl,* das auch schon von Gladstone (2) untersucht worden ist, erhielt Kurbatow durch Fractioniren und wiederholtes Destilliren über Natrium ein Terpen, welches zwischen 158° und 159° siedet, mit Salzsäuregas farblose, bei 63° schmelzende Krystalle liefert. Das zwischen 250° und 255° Siedende ist dunkelblau, entfärbt sich durch Destilliren über Natrium, zeigt dann die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber mit Salzsäuregas nicht.

R. Nietzki (3) fand das ätherische *Dillöl* folgendermafsen zusammengesetzt :

10 Proc. eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 155° bis 160°
60 „ „ „ „ „ „ 170° „ 175°
30 „ *Carvol* vom Siedep. 225° bis 230°.

Der zwischen 170° und 175° siedende Kohlenwasserstoff dürfte identisch sein mit dem von Gladstone (4) aus dem Dillöl abgeschiedenen.

(1) Ann. Chem. 173, 1. — (2) Jahresber. f. 1863, 454. — (3) Arch. Pharm. [3] 4, 317. — (4) Jahresber. f. 1863, 545 und f. 1872, 818.

R. Nietzki (1) untersuchte das *ätherische Oel* der *Wurzel* von *Spiraea ulmaria*. Während Wicke (2) darin das Vorhandensein von salicyliger Säure angiebt, fand Nietzki, dafs das Oel ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit einem zusammengesetzten Aether der Salicylsäure (wahrscheinlich Methyläther) sei.

J. Trapp (3) hat das *ätherische Oel* von *Ledum palustre* untersucht. Das frische Oel ist im frischen Zustande gelblich, dickflüssig, specifisch leichter als Wasser, von durchdringendem Geruche. An der Luft erstarrt ein grofser Theil des Oels zu einer krystallinischen, in Alkohol löslichen Masse. Das frische Oel wird selbst in verschlossenen Gefäfsen allmählich dickflüssiger und erstarrt endlich zu einer gallertartigen Masse, welche in Alkohol sowie in Aether löslich ist und beim Verdampfen des Lösungsmittels in schönen Prismen krystallisirt. Chlor, Brom und Jod wirken auf das erstarrte Oel (*Ledumcampher*) heftig ein, Schwefelsäure löst dasselbe zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Salpetersäure violett wird. Die Elementaranalyse des Ledumcamphers ergab Resultate, welche der Formel $C_{28}H_{48}O$ entsprechen.

G. Goldschmiedt (4) fand in dem aus dem Samen des *schwarzen Senfs* durch Pressen gewonnenen Oel *Erucasäure* und *Behensäure*; Stearinsäure, wie Darby (5) behauptet, kommt darin nicht vor. Goldschmiedt hat aus dem Oele noch eine flüssige Säure abgeschieden, die Er noch nicht näher untersuchte. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf Erucasäure entsteht eine Säure, die wahrscheinlich mit der Behensäure isomer ist.

E. Neison (6) hat durch Verseifen von *Ricinusöl* mit Aetznatron ricinols. Natron bereitet und durch Erhitzen desselben sebacins. Natron dargestellt, die *Sebacinsäure* sowie eine Reihe von *sebacins. Salzen* genau untersucht. Durch Destillation

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 429. — (2) Jahresber. f. 1852, 689. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 289. — (4) Wien. Acad. Ber. **70**, 451. — (5) Jahresber. f. 1849, 347. — (6) Chem. Soc. J. [2] **12**, 301, 507, 837.

der Ricinusölseife erhielt Neison je nach der Art der Bereitung dieser Seife ein Mal so wie Bouis *Methylhexylketon*, ein zweites Mal wie Städeler *Heptylaldehyd*, und Er ist deshalb der Meinung, dafs Bouis und Städeler die zu ihren Versuchen verwendete Seife auf verschiedene Art dargestellt haben. Um die Verschiedenheit in den Angaben verschiedener Forscher über die bei der Destillation von Ricinusöl mit überschüssigem Aetzkali entstehenden Producte aufzuklären, hat Neison zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt, bezüglich deren Ausführung auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs; Er erhielt bei allen diesen Versuchen nur Producte, welche 8 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten.

Ch. Bullock (1) fand in dem *Oel* der *Nux vomica*, welches sich bei der Extractbereitung abscheidet, Strychnin und Brucin gelöst.

A. Pavesi und E. Rotondi (2) fanden, dafs in den *Reiskeimen* ein fettes Oel enthalten ist, das ein spec. Gewicht 0·924 besitzt und bei 5° butterartig wird.

Ueber die Abstammung und Gewinnung des *japanesischen Wachses* (3) finden sich Mittheilungen in Japan Mail.

M. Guichard (4) erhielt durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *Benzoëharz* Krystalle von Benzoësäure und Zimmtsäure, aus *Tolubalsam* Zimmtsäure. Er empfiehlt den Schwefelkohlenstoff zum Reinigen der Harze, da diese darin sehr leicht löslich sind. Die *Gummiharze* lösen sich begreiflicher Weise nur zum Theil in Schwefelkohlenstoff.

P. Curie (5) fand unter den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums einen festen Kohlenwasserstoff, den Er *Colophtalin* nennt. Er bereitet denselben durch Erhitzen von 100 Th. Colophonium mit 50 Th. Schwefel auf 400° und Reinigen des Destillats mit kaltem Alkohol. Das reine Colophtalin ist ein weifser flockiger Körper von schwach bal-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 326. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 192. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 166, 425. — (4) Arch. Pharm. [3] **5**, 537; Bull. soc. chim. [2] **22**, 11. — (5) Chem. News **30**, 189.

samischem Geruche, in Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Aether, kochendem Alkohol und kochendem Eisessig leicht löslich, es schmilzt bei 70°, siedet bei 400°; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{11}H_{10}$ ausgedrückt. Durch oxydirende Agentien entsteht aus dem Colophtalin *Oxycolophtalin* $C_{11}H_8O$, durch Einwirkung von Chlor *Chlorcolophtalin* $C_{11}H_8Cl_2$, durch heifse Salpetersäure *Nitrocolophtalin*. Dieses letztere verliert beim Kochen mit alkalischen Laugen seinen Stickstoff als Ammoniak und geht in eine von Curie *Colophulminsäure* genannte Substanz über. Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht aus den genannten Derivaten des Colophtalins eine der Thonerde ähnliche Substanz *Colophalumina*, welche in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich ist, nicht schmilzt, nicht flüchtig ist und durch chlors. Kalium, sowie durch Salpeter selbst bei 1000° nicht zersetzt werden soll; die Zusammensetzung dieses Körpers drückt Curie durch die Formel $C_{10}H_6O_2$ aus. Durch Behandeln mit Chlor in der Rothgluth entsteht *Chlorcolophalumina* $C_{10}H_4Cl_2O_2$, welches durch Schmelzen mit Kali in *Colophaluminsäure* $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

F. B. Power (1) konnte das durch Alkohol aus *Podophyllum* extrahirte *Harz* (2) in zwei verschiedene Substanzen trennen, deren eine in Aether löslich, während die andere unlöslich ist. Der in Aether lösliche Theil wirkt viel heftiger auf den Organismus ein, als der in Aether unlösliche.

A. Theegarten (3) erhielt beim Destilliren von *Sumatra-Benzoëharz* mit Wasser oder Sodalösung ein ätherisches Oel, welches nach Naphtalin und Benzol roch; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, durch längeres Erhitzen auf 200° wird es fest. Theegarten hält das Oel für einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-8} und will später den Beweis liefern, dafs es mit dem aus flüssigem Storax erhaltenen Styrol identisch ist. — Theegarten fand in der *Su-*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 244. — (2) Jahresber. f. 1872, 801. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 291, 351; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 727; N. Rep. Pharm. **23**, 485.

matra-Benzoë vorwiegend *Zimmtsäure*, in der *Siam-Benzoë* nur Benzoësäure.

Th. Greenish (1) fand bei der Untersuchung käuflicher *Scammonium*sorten dieselben fast durchgehends verfälscht; Er beschreibt die in der *Scammoniumwurzel* enthaltene *Stärke*, deren Aussehen von dem der Weizenstärke wesentlich verschieden ist.

H. Spirgatis (2) bereitete aus der Wurzel von *Convolvulus Scammonia Scammonin* und fand dasselbe identisch mit dem früher von Ihm (3) aus dem Aleppischen Scammonium dargestellten Scammonin; Knujse wollte Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Präparate wahrgenommen haben.

M. Pattison Muir (4) untersuchte das sogenannte *Kauri-Gummi* von Neuseeland, welches einem dort wachsenden Baume *(Dammara Australis)* entstammt und in England zur Bereitung von Firnissen verwendet wird. Das Kaurigummi ist hart, gelblichweifs, glänzend, von muscheligem Bruche, besitzt ein spec. Gewicht = 1·042, löst sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether und ist demnach als eine Mischung von Harzen mit Gummi anzusehen und zu den Gummiharzen zu zählen. Die alkoholische Lösung enthält Spuren von Benzoësäure und Bernsteinsäure. Concentrirte Salpetersäure, Chlor, Brom wirken auf das Kaurigummi sehr heftig ein, concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine weifse Substanz fällt. Aetzlaugen bewirken ein Aufschwellen des Kaurigummis, lösen auch etwas davon auf. Durch trockene Destillation erhält man aus dem Gummi ein flüchtiges Oel, dessen Hauptmenge zwischen 155° und 156° siedet und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_7$ zeigt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 263. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 260. — (3) Jahresber. f. 1858, 450. — (4) Chem. Soc. J. [2] **12**, 733.

Thierchemie.

H. Weiske und E. Wildt (1) haben den *Einfluſs kalk- und phosphorsäurearmer Nahrung* auf Thiere untersucht, welche im starken Wachsthum begriffen sind, indem Sie von drei circa $2^1/_2$ Monate alten normalen Lämmern das eine mit kalkarmer, das andere mit phosphorsäurearmer und das dritte mit gewöhnlicher Nahrung fütterten; während sich das letztere gut entwickelte und in 55 Tagen um 13·5 Pfund zunahm, verloren die beiden ersten 13 und 14 Pfund vom Körpergewichte und waren nach dieser Zeit dem Verenden nahe. Die Zusammensetzung der den getödteten Thieren entnommenen Knochen zeigte, was die anorganischen Bestandtheile anbelangt, bei allen drei Thieren Uebereinstimmung, nur war der Fettgehalt der Knochen bei dem normal ernährten Thiere gröſser, als bei den beiden anderen. Eine Veränderung der Knochen (Knochenkrankheit) wird durch kalk- und phosphorsäurearme Nahrung nicht bedingt.

H. Weiske (2) hat unter Mitwirkung von E. Wildt, R. Pott und O. Pfeiffer Versuche über den *Einfluſs des Kochsalzes auf Lebendgewicht und Stickstoffumsatz* im Thierkörper, sowie auf die *Verdaulichkeit des Futters* angestellt, aus denen hervorgeht, daſs mit wachsender Kochsalzzufuhr in der Nahrung bei Wasseraufnahme ad libitum zugleich die Wasserconsumtion des Thieres steigt, daſs die vermehrte Kochsalz- und Wasseraufnahme, sofern mit derselben gesteigerte Harnproduction Hand in Hand geht, den Stickstoffumsatz vermehrt, daſs bei Entziehung des Kochsalzes sehr bald die Wasserconsumtion, sowie Harnproduction und Stickstoffumsatz sinken; jedoch bleibt letzterer nach vorhergegangener starker Kochsalzbeigabe noch längere Zeit höher, als es der Fall ist, wenn eine reichliche Aufnahme von Kochsalz vorher nicht stattgefunden hatte. Die bei Kochsalzbeigabe sich meist einstellende Vergröſserung des Lebendgewichtes rührt selten von Fleisch-, gewöhnlich von Wasseransatz

(1) Chem. Centr. 1874, 128. — (2) Journ. f. L. 22, 370.

her. Kochsalzbeigabe bewirkt gröſsere Freſslust, bemerkenswerthe Vermehrung oder Verminderung der Verdaulichkeit der Nährstoffe läſst sich jedoch nicht constatiren. Nur die procentische Gröſse der Verdaulichkeit der Mineralbestandtheile im Futter ändert sich mit der Beigabe oder dem Entziehen des Kochsalzes.

H. Weiske und E. Wildt (1) haben zur Lösung der Frage *über die Fettbildung im Thierkörper* Versuche angestellt. Von vier männlichen, 6 Wochen alten Schnittferkeln, welche gleichen Ernährungszustand und sonst gleiches Verhalten zeigten, wurden zwei getödtet und zur Bestimmung des Fettes, der stickstoffhaltigen Gewebsbestandtheile und der Mineralsubstanz verwendet, das dritte wurde mit eiweiſsarmer, das vierte mit eiweiſsreicher Nahrung gefüttert, letzteres vertrug die ihm gereichte Nahrung nicht lange und muſste vom Versuche ausgeschlossen werden. Das mit eiweiſsarmer Nahrung (Stärke, Kleie, Kartoffeln) während 184 Tagen gefütterte Thier hatte die stickstofffreien Substanzen (Stärke) fast vollständig, die Proteïnstoffe zu drei Vierteln verdaut, von dem Fette nur ein Viertel; nach Beendigung des Fütterungsversuches wurden in dem getödteten Thiere Fett, Proteïnstoffe uud Mineralsubstanz bestimmt. Während in den Ferkeln neben viel Wasser wenig Fett gefunden wurde, fand bei dem Kartoffelschwein das umgekehrte statt. Durch Vergleichung der Zusammensetzung des Ferkels, des gefütterten Thieres und der von demselben aufgenommenen Nahrung gelangen Weiske und Wildt zu dem Schlusse, daſs in Ihrem Versuche bei sehr eiweiſsarmer Nahrung das Proteïn ausreichte, um den gesammten Fleisch- und Fettansatz zu decken.

E. Wildt (2) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen über die *Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile* im Verdauungskanale des Schafes mitgetheilt.

(1) Chem. Centr. 1874, 397, 410; Zeitschr. f. Biologie **10**, 1. — (2) Journ. f. L. **22**, 1.

Nach Versuchen von J. Etzinger (1) spielen die Knochen, Knorpel und Sehnen wegen der in ihnen enthaltenen *leimgebenden Substanz* bei der Ernährung eine wichtige Rolle; am leichtesten werden die Sehnen verdaut; von den Knochen verschwindet wegen der raschen Wanderung nur wenig organische Substanz im Darmkanal. Die Bedeutung der leimgebenden Gewebe entspricht wegen ihres geringen Gehaltes an Eiweiſs dem aus ihnen ausziehbaren Leim; sie sind im Stande viel Eiweiſs zu ersparen, das ohne ihre Anwesenheit zersetzt würde.

R. Maly (2) gelangt durch Untersuchungen über die *Quelle der Magensaftsäure* zu dem Schlusse, daſs der reine Magensaft (des Hundes) keine Milchsäure enthält und daſs daher für die Quelle der Magensalzsäure die Zerlegung der Chloride durch Milchsäure nicht in Betracht kommt. Die Quelle der freien Salzsäure im Magen ist nach Maly in einem Dissociationsprocesse der Chloride ohne Einwirkung einer Säure zu suchen.

S. Radziejewski und E. Salkowski (3) haben unter den *Producten der Verdauung* des Blutfibrins *durch Pankreas Asparaginsäure* gefunden.

F. Le Blanc (4) untersuchte die *Luft* aus der Spalte eines Bergwerkes, in welcher Schwefelkies rasch sich oxydirte, Er fand:

Sauerstoff	9·6 Proc.
Stickstoff	90·4 „
Kohlensäure	0·0 „

Selbst nach kurzem Verweilen in dieser Luft bekam Er *Erstickungsanfälle.*

F. Wibel (5) wendet sich gegen die von Aeby (6) gegebenen Ansichten über die Constitution des *Knochenphosphats* und hält die älteren Annahmen für richtig, nach welchen die frische Knochensubstanz als ein Gemenge von Calciumphosphat

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 535. — (2) Ann. Chem. **173**, 227. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1050. — (4) Compt. rend. **78**, 980. — (5) J. pr. Chem. [2] **9**, 113; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 220. — (6) Jahresber. f. 1872, 237.

($Ca_3P_2O_8$), Calciumcarbonat und Osseïn betrachtet wird. Wibel hält es für unzulässig, aus der Zusammensetzung von *fossilem Elfenbein* auf die der frischen Knochensubstanz zu schliefsen, da bekanntlich das Knochenphosphat durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser verändert wird. Die Annahme, dafs die Kohlensäure des Elfenbeins resp. der Knochensubstanz in zwei verschiedenen Arten der Bindung vorhanden sei, ist nach Versuchen von Wibel unrichtig; Er zeigt, dafs Gemenge von Kalkphosphat und Kalkcarbonat beim Glühen so auf einander einwirken, dafs in der geglühten Masse nur ein Theil der in dem ungeglühten Gemenge vorhandenen Kohlensäure durch kohlens. Ammoniak restituirt werden könne. Demgemäfs mufs bei der Analyse von Knochensubstanz, Guano und gewissen Phosphaten die Bestimmung der Kohlensäure in der ungeglühten Substanz vorgenommen werden.

C. Aeby (1) führt dagegen zur Stütze Seiner Ansichten die Metamorphosen an, welche die Knochen der Pfahlbauten aufweisen; in diesen finden sich nämlich bis zu 4 Proc. Fluorcalcium, die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen ist viel geringer geworden, das basische Kalkphosphat ist unverändert geblieben. Diese Veränderungen lassen sich nach Aeby nur unter der Annahme einer Wechselwirkung zwischen Fluoralkalien und einem phosphorsäure- und zugleich kohlensäurehaltigen Atomcomplex erklären. Er fafst Seine Ansichten folgendermafsen zusammen: Dem Elfenbein und dem Knochen liegt ein mehr basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen läfst. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphats, des Kalkhydrats und des Kalkcarbonats; der letztere die Elemente des Orthophosphats und Carbonats. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen im Verhältnifs zur Kreide nur locker an Kalk gebunden, die Affinität derselben erscheint zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor gegen Kohlen-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 469; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 555.

säure einzutauschen, ist zurückzuführen auf die Neigung, einen festeren Atomcomplex zu bilden.

C. Aeby (1) gelangt zu der Ansicht, daſs Knorpel und Kalkphosphat im *Knochen* nicht mit einander verbunden sind und daſs die organische Grundlage der Knochen die Ossification bloſs vermittelt, ohne in chemische Beziehungen zum Kalkphosphate zu treten.

J. W. Mallet (2) untersuchte *Büffelknochen*, welche lange Zeit an der Luft gelegen waren; Er fand :

Fett	0·721	Proc.
Theilweise verändertes Osseïn	28·697	„
Phosphors. Kalk	49·437	„
Phosphors. Magnesia	2·307	„
Fluorcalcium	0·438	„
Chlorcalcium	0·124	„
Kohlens. Kalk	7·545	„
Calciumoxyd	0·715	„
Chlornatrium	0·114	„
Chlorkalium	Spur	
Schwefels. Natron	Spur	
Eisenoxyd	0·096	„
Manganoxyd	Spur	
Unlösl. Rückstand (Kieselsäure)	1·258	„
Wasser	8·272	„
	99·724	„

P. Picard (3) fand den Gehalt des *Blutes* an *Eisen* bei Hunden ziemlich schwankend und proportional der Sauerstoffmenge, welche das Blut zu absorbiren vermag. Die Untersuchung der *Milz* auf *Eisen* ergab Ihm gröſsere Zahlen, als für irgend einen anderen Theil des Organismus. Milne Edwards (4) bemerkt dazu, daſs die respiratorische Fähigkeit des Blutes von der Zahl der vorhandenen rothen Blutkörperchen abhängt, in denen das Eisen enthalten ist.

F. Papillon (5) giebt eine Zusammenstellung der neueren Arbeiten über *Blut*.

(1) J. pr. Chem. [2] **10**, 408. — (2) Chem. News **30**, 211. — (3) Compt. rend. **79**, 1266. — (4) Daselbst 1268. — (5) Monit. scientif. [3] **4**, 59.

Mathieu und V. Urbain (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Blutgase* fortgesetzt.

E. Mathieu und V. Urbain (3) nehmen an, dafs die *Gerinnung des Blutes* durch die Kohlensäure bedingt sei, welche, wenn das Blut der Luft ausgesetzt ist, durch den Sauerstoff derselben aus den Blutkügelchen verdrängt wird, in denen sie während des Lebens festgehalten wurde. Es ist demnach erklärlich, warum Alkalien und Ammoniak, sowie concentrirte Lösungen mancher Salze, welche Kohlensäure aufnehmen, die Gerinnung des Blutes verhindern.

L. Malassez und P. Picard (4) haben Untersuchungen angestellt über die *Veränderungen*, welche das *Blut* in der *Milz* erleidet bezüglich der Anzahl der Blutkörperchen und der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff.

v. Gorup-Besanez (5) fand im *Blute* eines an *lienaler Leukämie* leidenden Mannes aufser den normalen Bestandtheilen: einen dem Glutin sehr nahe verwandten, aber nach seinem optischen Verhalten damit keineswegs identischen Körper, *Hypoxanthin* in nicht unerheblicher Menge, *Ameisensäure* und kohlenstoffreichere flüchtige Fettsäuren, ferner eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, starke organische Säure, welche jedenfalls nicht Milchsäure ist. Harnsäure, Xanthin, Leucin und Tyrosin konnten nicht aufgefunden werden.

H. Struve (6) theilt weitere Erfahrungen (7) über die *Einwirkung von Zink auf Blut* mit. Da auch Zinkoxyd ähnlich wirkt, so nimmt Er an, dafs die Fällung des Blutfarbstoffes und des Albumins durch die Bildung von kohlens. Zink erfolge, indem das Metall den Sauerstoff und die Kohlensäure dem Blute entzieht. Leitet man durch die Blutflüssigkeit, nachdem die Fällung des Farbstoffes und des Albumins durch Zink erfolgt und das Zink entfernt ist, einen Strom von Kohlensäure, so

(1) Ann. chim. phys. [5] **1**, 482. — (2) Jahresber. f. 1871, 858. — (3) Compt. rend. **79**, 665 u. 698. — (4) Compt. rend. **79**, 1511. — (5) N. Rep. Pharm. **23**, 185. — (6) Chem. Centr. 1874, 475. — (7) Jahresber. f. 1873, 874.

löst sich der Niederschlag wieder auf und die filtrirte Lösung giebt entweder das Spectrum des Oxyhämoglobins oder das des Methämoglobins. Leitet man durch die mit Kohlensäure behandelte Flüssigkeit einen anhaltenden Luftstrom, so entsteht wieder der durch Zink gebildete Niederschlag, der durch Kohlensäure wieder gelöst wird. Wird frisches Blut, in dem die Blutkörperchen noch erhalten sind, mit Zink behandelt, so findet man in dem entstehenden Niederschlage die Formen dieser Körperchen erhalten, selbst wenn sie Monate unter der Flüssigkeit standen, wenn nur das Zink mit der letzteren in Berührung bleibt; bei der Berührung des Zinks mit dem Niederschlage stellt sich nach und nach eine Gasentwickelung ein, die sehr lange andauert; dabei erleidet der Blutfarbstoff eine tief eingreifende Zersetzung. Struve hat auch noch die Einwirkung von Kohlensäure auf frisches Blut und die dadurch bewirkte morphologische Veränderung der Blutkörperchen studirt.

Nach Béchamp (1) erhält man auf folgende Art reinen *Blutfarbstoff*. Defibrinirtes Blut wird mit Wasser bis zur Zerstörung der Blutkörperchen verdünnt, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, im Filtrate von dem zweiten Niederschlage der Ueberschufs des Bleies durch Kohlensäure oder kohlens. Ammoniak entfernt und aus der filtrirten Flüssigkeit der Farbstoff durch Bleiessig und Alkohol gefällt. Die Bleiverbindung mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Kohlensäure zerlegt liefert die reine Blutfarbstofflösung, welche bei 61° coagulirt und beim Abdampfen bei 35° bis 40° den Farbstoff in rothen Lamellen zurückläfst.

Paquelin und L. Jolly (2) nehmen an, dafs das *Eisen* im *Blute* als phosphors. Eisenoxydul enthalten sei und dafs die entgegengesetzten Ansichten anderer Chemiker, welche phosphors. Eisenoxyd annehmen, durch fehlerhafte Methoden bei

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 340; Compt. rend. **78**, 850. — (2) Compt. rend. **78**, 1579; Dingl. pol. J. **214**, 256.

der Analyse hervorgerufen wurden. Der *Blutfarbstoff* (hématosine) soll nach Ihren (1) Untersuchungen eine eisenfreie Substanz sein.

E. Schaer (2) fand, dafs durch *salzs. Chinin*, sowie durch *essigs. Strychnin* die *Ozon*übertragung beim *Hämoglobin* unter normalen Reactionsbedingungen *nicht* geschwächt wird. M. J. Rofsbach (3) gab das Gegentheil davon an.

Ch. Mène (4) hat Analysen vom *Fleisch des Ochsen, des Kalbes, des Schafes und des Schweines* ausgeführt.

C. F. Chandler und F. A. Cairns (5) haben das *Fleischextract* der „Liebig Compagny" 1) und der „San Antonio Meat Extract Factory" 2) untersucht und folgende Resultate erhalten :

	1)	2)
Wasser	17·21	14·78
Asche	13·01	18·16
In 88 proc. Alkohol Lösliches	33·09	44·57
Fett u. s. w. in Aether Lösliches	0·14	0·18
Gesammtstickstoff	8·18	9·12
Stickstoff in dem in Alkohol Löslichen	8·19	4·75
Natron	2·44	2·35
Kali	9·20	7·55
Kalk	0·05	0·06
Magnesia	0·56	0·50
Eisenoxyd	0·02	0·07
Chlor	2·98	1·95
Schwefel	0·29	0·22
Schwefelsäure	0·08	0·08
Phosphorsäure	8·20	5·64.

F. A. Kehrer (6) fafst das wesentliche Ergebnifs von Untersuchungen zur Morphologie des *Milchcaseïns* in folgenden Sätzen zusammen : 1) Die Drüsenzellen der Mamma sind bei der Milchbereitung fortwährend in lebhafter Theilung begriffen und zerfallen andererseits nach eingeleiteter Fettmetamorphose in Fett-

(1) Compt. rend. **79**, 918. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1345. — (3) Jahresber. f. 1873, 883. — (4) Compt. rend. **79**, 896, 529. — (5) Am. Chemist **4**, 370. — (6) Arch. f. Gynäkologie **2**, 1.

kügelchen und unregelmäſsig geformte Protoplasmatrümmer. 2) Die Fettkügelchen der Milch sind nicht umschlossen von Albumin- oder Caseïnhüllen. 3) Die Zellentrümmer (Interglobularsubstanz) quellen im Milchserum auf und bilden damit einen dünnen Schleim. 4) Dieser Schleim ist das Emulgens der Fettkügelchen. 5) In frischer Milch sind die gequollenen Zellentrümmer unsichtbar, bei der Gerinnung treten sie in Form von Körnern und körnerhaltigen Schollen hervor. 6) Sie setzen sich zusammen aus einer lichten Grundsubstanz und körnig gerinnendem Caseïn. 7) Das Caseïn ist weder im Wasser, noch in den Salzen der Milch gelöst, sondern als Bestandtheil geformter Partikel darin enthalten.

St. Macadam (1) untersuchte die *Milch von Schafen, Ziegen und Kühen.* Er fand, daſs die Milch des Schafes und der Ziege die ersten Tage nach dem Werfen sehr reich an Fett und festen Bestandtheilen ist und später successive verdünnter wird. Die mittleren Resultate der Analysen von Macadam sind folgende :

	Kuhmilch	Schafmilch [1])	Ziegenmilch [1])
Feste Bestandtheile	12·27	17·78	13·43
Fett	2·58	5·72	4·31
Asche	0·71	0·94	0·73.

[1]) Drei Wochen nach dem Werfen.

E. L. Cleaver (2) hat, um den Einfluſs des Aufbewahrens auf die festen Bestandtheile der *Milch* zu studiren, eine gröſsere Menge frisch gemolkener Milch in mehrere Portionen getheilt, eine derselben bald nach dem Melken, die übrigen in den folgenden Zeiten untersucht und gefunden :

	Feste Bestandtheile	Fett	Asche
30. April	12·48	3·6	0·7
1. Mai	12·37	3·6	0·7
2. „	12·18	3·6	0·7
4. „	12·12	3·6	0·7

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 959. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 973.

	Feste Bestandtheile	Fett	Asche
6. Mai	12·09	3·6	0·7
8. „	12·07	3·6	0·7
12. „	11·97	3·52	0·7
18. „	11·97	3·4	0·7.

Die Milchproben waren in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt, die Temperatur des Aufbewahrungsraumes betrug 22·2°.

O. Hammarsten (1) bereitet sich durch Ausfällen von Milch mit Kochsalz Caseïn, das er löst, von dem Butterfett trennt, wieder mit Kochsalz fällt und so frei von Milchzucker darstellt. Die Lösung dieses zuckerfreien Caseïns gerinnt durch Lab, so wie gewöhnliche Milch; es kann demnach die *Gerinnung der Milch* nicht auf die Bildung von Milchsäure zurückgeführt werden, sondern auf die Wirkung eines im *Lab* enthaltenen *Fermentes*; dieses Ferment hat Hammarsten dargestellt, die Lösung desselben giebt nicht die Xanthoproteïnreaction, wird nicht gefällt durch Salpetersäure, Alkohol, Jod, Gerbsäure, neutrales essigs. Blei, sie wird gefällt durch basisch-essigs. Blei, Kochhitze bewirkt keine Coagulation, hebt aber die Wirksamkeit auf. Das Ferment löst sich in Wasser, Salzlösungen und Glycerin, die Glycerinlösung wird durch Alkohol gefällt. Die Lösungen diffundiren nicht durch Membranen, Alkohol zerstört das Ferment mit der Zeit, Alkalien selbst im verdünnten Zustande sehr rasch. Die Membran des Magens der Thiere enthält eine lösliche Substanz, welche unter dem Einfluſs der Milchsäure oder Salzsäure in das Labferment übergeht; in der Magenmembran fand Hammarsten auſser dem Pepsin und Labferment noch ein drittes Ferment, welches den Milchzucker in Milchsäure umwandelt.

F. Selmi (2) scheidet durch Filtration aus der *Milch das suspendirte Caseïn* ab, aus der filtrirten Milch fällt durch Zusatz von $^1/_5$ Vol. absoluten Alkohols das *gelöste Caseïn;* werden zum

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 352. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1468; Gazz. chim. ital. 1874, 482.

Filtrate noch weitere $^4/_5$ Vol. absoluten Alkohols gegeben, so scheidet sich ein vom Caseïn verschiedener Eiweifskörper, das *Gelaktin*, aus; dieses ist viel leichter löslich, als die beiden Caseïne und besitzt eine stärkere alkalische Reaction. Den von Millon und Commaille als *Laktoproteïn* bezeichneten Milchbestandtheil konnte Selmi *nicht* auffinden.

A. Vogel (1) bestätigt die von Schwalbe (2) gemachte Beobachtung, dafs *Senföl das Gerinnen der Milch* verhindert; nach Seinen Untersuchungen wird die Bildung von Milchsäure durch Senföl sehr gehindert. *Bittermandelöl* und *Zimmtöl* hindern die Säurebildung in viel geringerem Grade, als Senföl, fast wirkungslos erwiesen sich Terpentinöl, Nelkenöl, Benzin, Carbolsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, wenn von denselben 1 Tropfen auf 20 g Milch zugesetzt wurde. Die Angabe, dafs das Caseïn durch Senföl in Albumin verwandelt werde, konnte nicht in allen Fällen als richtig constatirt werden.

A. Hirschberg (3) theilt weitere Versuche (4) mit, welche die conservirende Wirkung der Borsäure auf *Milch* bestätigen.

C. Brown (5) untersucht die *Butter*, um Verfälschungen in derselben zu entdecken, unter dem Mikroskope und bestimmt den Erstarrungspunkt derselben; Er giebt folgende Erstarrungspunkte an :

	Beginn des Erstarrens	Ende
Reine Butter	23·3° bis 20°	15·5°
Rinderbratenfett	26·1°	22·2°
Hammelbratenfett	29·4°	· 28·8°
Speck	28·8°	26·1° bis 21·1°.

M. Nencki (6) fand die Beobachtungen Jaffé's, dafs nach subcutanen *Indol*injectionen die Hauptmasse des Indols im Harne als *Indigblau* erscheint, bestätigt, es wird also das Indol im Organismuns zu Indigblau oxydirt. Nach dem inner-

(1) N. Rep. Pharm. 23, 505. — (2) Jahresber. f. 1872, 883. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 520. — (4) Jahresber. f. 1872, 1011. — (5) Arch. Pharm. [3] 4, 152. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1593.

lichen Gebrauche von *Oxindol* und *Dioxindol* wurden im Harne (bei Menschen, Hunden und Kaninchen) rothe Farbstoffe gefunden, welche denen durch Oxydation von Oxindol und Dioxindol an der Luft erhaltenen sehr ähnlich waren. Nach Fütterungsversuchen mit *Isatin* resultirte bei Menschen und Hunden ein Harn, der einen Farbstoff enthielt, welchen Nencki aus dem Harne einer an Cervicallähmung leidenden Frau abgeschieden hatte und welcher mit dem von Heller beschriebenen *Indigroth (Urrhodin)* identisch sein dürfte. Den Ursprung des *Indicans* resp. Indigblaus im Harne erklärt Nencki dadurch, dafs Er annimmt, das bei der Pankreasverdauung des Eiweifses entstehende Indol werde resorbirt, im Blute zu Indigblau oxydirt, mit Zucker gepaart ausgeschieden. Aus den Producten der *Pankreasverdauung* des *Fibrins* hat Nencki ein Destillat erhalten, welches alle Reactionen des Indols zeigte. Im Darme dürfte sich Indigblau nicht bilden, da bei Fütterungsversuchen mit Indigblau dasselbe unverändert den Darm passirte. — Bei Versuchen über die *Pankreasverdauung* des *Leims* erhielt Nencki als Producte sehr wenig *Indol*, wenig *Tyrosin*, *Ammoniak*, *Leucin*, *Glycocoll* und einen zähen gelblichen Körper, den Er *Leimpepton* nennt. Durch die Bildung des Glycocolls im Darmcanal läfst sich die Entstehung der *Hippursäure* in Folge der Paarung mit Benzoësäure bei den Pflanzenfressern erklären, bei den Fleischfressern wird dieses Glycocoll in Harnstoff umgewandelt.

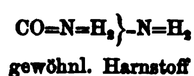
F. Hoppe-Seyler (1) hat den durch reducirende Substanzen aus dem *Hämatin* dargestellten *Farbstoff* (2) näher untersucht und die Identität desselben mit dem *Urobilin* von Jaffé (3) und dem *Hydrobilirubin* von Maly (4) festgestellt.

M. Jaffé (5) hat das *Verhalten* des *Paranitrotoluols* im *thierischen Organismus* untersucht. Er fand zunächst, dafs dasselbe nahezu ungiftig ist; in den Fäces eines mit Paranitro-

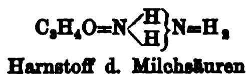
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1065. — (2) Medic.-chem. Unters. 586. — (3) Jahresber. f. 1869, 815. — (4) Jahresber. f. 1872, 836. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1673.

toluol gefütterten Hundes fanden sich nur Spuren desselben wieder, im Harn war *Paranitrobenzoësäure* und *paranitrohippurs. Harnstoff* nachzuweisen. Jaffé hat die *Paranitrohippursäure* aus dieser Verbindung in orangerothen, in heifsem Wasser leicht löslichen Prismen erhalten, welche bei 129° schmelzen; der *paranitrohippurs. Baryt* $(C_9H_7N_2O_5)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in gelblichen asbestartigen Nadeln, das *paranitrohippurs. Silber* $C_9H_7N_2O_5Ag$ krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, ist in heifsem Wasser leicht löslich.

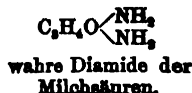
F. Baumstark (1) macht weitere Mittheilungen (2) über den *neuen* im *Harne* entdeckten *Körper* von der Zusammensetzung $C_3H_8N_2O$. Aus den Zerlegungsproducten der Verbindung und dem Vergleiche der Verbindung mit den Diamiden der verschiedenen Milchsäuren zieht Er folgende Schlüsse: 1) dafs die aus dem Harne isolirte Base kein Aethylharnstoff ist; 2) dafs sie zu keiner Milchsäure im Verhältnisse eines Diamids steht; 3) dafs die Diamide der Milchsäuren, so weit Er sie untersuchte, gar keine Analogie in ihren Eigenschaften mit dem Harnstoff zeigen; 4) dafs die fragliche Verbindung in ihren Eigenschaften und Reactionen die gröfste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Harnstoffe hat; 5) dafs die Verschiedenheit zwischen gewöhnlichem Harnstoff und den Diamiden der Milchsäure so grofs ist, dafs man dieselbe nicht auf den Unterschied in der Basicität der Kohlensäure und Milchsäure beziehen kann, wenn man das Verhältnifs der Homologie zwischen ihnen annimmt. — Baumstark geht auf die von Claus (3) ausgesprochene Ansicht über die Constitution des gewöhnlichen Harnstoffs zurück, betrachtet Seine neue Verbindung als den Harnstoff einer Milchsäure und giebt dieser Ansicht durch folgende Formeln Ausdruck:



gewöhnl. Harnstoff



Harnstoff d. Milchsäuren



wahre Diamide der Milchsäuren.

(1) Ann. Chem. 173, 342. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 876. — (3) Jahresber. f. 1867, 497.

J. Donath (1) stellte Untersuchungen über die bei der *sauren Reaction* des Harns betheiligten Substanzen an. Aus Lösungen von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat in Wasser erhält man sowohl durch Eindampfen, als durch Behandeln mit Aether die beiden Substanzen unverändert. Ein Gemenge von Hippursäure und H_2NaPO_4 in Wasser gelöst gab beim Eindampfen sowohl als beim Extrahiren mit Aether die unveränderten Gemengtheile; ein Gemenge von je 1 Mol. hippurs. Natrium und H_2NaPO_4 verhielt sich wie eine Mischung von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat. Da sich in den Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat und Trinatriumphosphat solche Quantitäten von Hippursäure lösen, wie sie zur Bildung von hippurs. Natrium und NaH_2PO_4 erforderlich sind, und da diese Lösungen mit unterschwefligs. Natrium nur eine schwache Trübung geben, während freie Hippursäure reichliche Ausscheidung von Schwefel bewirkt; so nimmt Donath an, dafs in Lösungen der Hippursäure in den genannten Phosphaten die Hippursäure nicht im freien Zustande vorhanden bleibe. — Aehnlich der Hippursäure verhalten sich Harnsäure und Benzoësäure.

A. Hilger (2) untersuchte *Harn*, welcher *nach Spargelgenufs* entleert worden war. Durch Destillation desselben erhielt Er ein alkalisches Destillat mit dem charakteristischen Geruch des Spargelurins, konnte aber aus demselben keinen bestimmten Körper isoliren. Die Ammoniakbestimmung ergab für 500 cbcm 1·02 g Ammoniak, also bedeutend mehr, als im normalen Harne. Asparagin fand sich in dem Harne nicht, dagegen *Bernsteinsäure* in reichlicher Menge und eben so *Hippursäure* und *Benzoësäure*. Es findet demnach im Organismus eine Spaltung des Asparagins statt, als deren Producte sich Bernsteinsäure und Ammoniak im Harn finden.

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 172. — (2) Ann. Chem. Pharm. **171**, 208; N. Rep. Pharm. **23**, 295.

F. Baumstark (1) erhielt aus dem *Harne* eines an *Lepra* Leidenden zwei eigenthümliche *Farbstoffe*, die Er *Urorubrohämatin* und *Urofuscohämatin* nennt. Das Urorubrohämatin ist eine blauschwarze leichte Masse, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösung unlöslich, löslich in Alkalien und Ammoniak, in phosphors. und kohlens. Alkalien, in säurehaltigem Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure schwierig, in mit Salzsäure angesäuerter Kochsalzlösung. Die saure Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Die Analyse führt zu der Formel $C_{68}H_{94}N_8Fe_2O_{26}$. Das Urofuscohämatin ist schwarz, pechartig, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren, Kochsalzlösung und mit Salzsäure versetzter Kochsalzlösung unlöslich, löslich in Alkalien, Ammoniak, phosphors. und kohlens. Alkalien und säurehaltigem Alkohol. Die Analyse führt zu der Formel $C_{68}H_{106}N_8O_{26}$.

E. Reichardt (2) fand im *Harne* von Diabetikern, wenn dieselben Carlsbader Mineralwasser gebraucht hatten, *Dextrin*. Um dasselbe abzuscheiden, setzte Er zum eingedampften Harne Kali und fällte mit Alkohol, der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in wenig Essigsäure gelöst und nun mit absolutem Alkohol gefällt; der mit Alkohol gewaschene und getrocknete Niederschlag war ein farbloses, in Wasser leicht lösliches, geschmackloses Pulver, die Lösung desselben gab nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit die Trommer'sche Reaction; mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt bildete sich leicht Zucker, Jodwasser färbte die Substanz rothbraun, die Analyse entsprach der Zusammensetzung des Dextrins.

J. Müller (3) fand im *Harne eines Kindes Brenzcatechin*.

Gosselin und A. Robin (4) haben Lösungen von kohlens. Ammoniak und *ammoniakalischem Harn*, wie er von manchen Kranken entleert wird, Thieren subcutan injicirt und gefunden,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1170. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 502. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526. — (4) Compt. rend. 78, 42.

dafs diese Thiere nach den Injectionen fieberten und, wenn gröfsere Mengen injicirt wurden, starben. Da demnach bei Erkrankungen der Blase der ammoniakalische Harn, wenn er resorbirt wird, schädlich wirken mufs, so mufs es für den Kranken von Vortheil sein, den Gehalt des Harns an kohlens. Ammoniak möglichst zu vermindern; diefs gelingt nach Versuchen von Gosselin und Robin durch Einnehmen von Benzoësäure. — Pasteur (1) bemerkt dazu, dafs die ammoniakalische Beschaffenheit des Harns durch ein Ferment bedingt sein dürfte, welches durch die Harnröhre von Aufsen in die Blase gelangen kann, oder vielleicht durch chirurgische Instrumente, an denen es haftet, eingeführt wird. Er empfiehlt daher, diese Instrumente vor dem Gebrauche in kochendes Wasser zu tauchen, oder in einer Flamme zu erhitzen und dann rasch abzukühlen.

A. Lailler (2) ist der Ansicht, dafs die ammoniakalische Gährung des Harns wesentlich von dem Gehalte desselben an Schleim abhängt.

Gubler (3) nimmt an, dafs die *Zerlegung* des *Harnstoffs* in kohlens. Ammoniak, wie sie bei gewissen Blasenkrankheiten innerhalb der Blase erfolgt, durch junge Eiterkörperchen (*néocytes*) verursacht wird.

Nach F. Selmi (4) entwickelt der frische *Harn* nach *Phosphorvergiftung* mit Zink und Schwefelsäure keinen Phosphorwasserstoff; nach 24-stündigem Stehen nimmt der Harn einen lauchartigen Geruch an und entwickelt mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff. *Gallensäuren* und *Milchsäure* konnte Selmi in den untersuchten Harnen *nicht* finden.

Yvon (5) fand in der *Nachgeburt des Pferdes* :

Wasser	76·19	Proc.
Organ. Substanz	9·21	„
Fett	1·64	„
Oxals. und kohlens. Kalk	3·59	„
Phosphors. Ammoniak-Magnesia . . .	3·78	„

(1) Compt. rend. **78**, 46. — (2) Compt. rend. **78**, 361. — (3) Compt. rend. **78**, 1054. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1463; Gazz. chim. ital. 1874, 478. — (5) Bull. soc. chim. [2] **22**, 61.

A. Gautier, P. Cazeneuve und G. Daremberg (1) haben den gallertigen Inhalt einer grofsen *Eierstockcyste* untersucht; Sie verdünnten denselben mit Wasser, erhitzten auf 110° in geschlossenen Gefäfsen, filtrirten nach dem Abkühlen, unterzogen das Filtrat der Dialyse zur Entfernung der Salze und fällten mit Alkohol, wodurch Sie eine weifse flockige Masse erhielten, welche in Wasser leicht löslich ist, weder durch Metallsalze, noch durch Mineralsäuren, wohl aber durch Gerbsäure so wie durch Alkohol gefällt wird; Millon's Reagens färbt die Substanz roth. Sie nennen diese Substanz *Colloïdin* und stellen für dieselbe die Formel $C_9H_{15}NO_6$ auf.

T. L. Phipson (2) fand in einem *steinigen Concremente*, das während eines Hustenanfalles ausgeworfen worden war, *Xanthin*, Spuren von Harnsäure, phosphors. Kalk und oxals. Kalk.

B. Delachanal und A. Mermet (3) fanden in dem *Darmsteine* eines *Störs*:

Wasser	11·75 Proc.
Organ. Substanz (0·8 Proc. Stickstoff enthaltend)	15·65 „
Phosphorsäure	40·44 „
Schwefelsäure	0·94 „
Kalk	31·45 „
Magnesia	0·50 „
Thonerde und Eisenoxyd	0·14 „
Lithion	0·08 „
Kali und Natron	Spuren.

Ch. Murchison (4) bespricht die chemischen Verbindungen, welche durch die Functionen der *Leber* gebildet werden.

G. Hüfner (5) empfiehlt zur *Darstellung* reiner *Glycocholsäure*, die frische Galle in einem hohen Cylinder mit Aether zu überschichten und dann auf je 50 cbcm derselben 2 cbcm reine concentrirte Salzsäure zuzusetzen; die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wird abgesaugt und die

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 100. — (2) Compt. rend. **79**, 1278. — (3) Bull. soc. chim. [2] **22**, 62. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 338. — (5) J. pr. Chem. [2] **10**, 267.

auf dem Filter bleibenden unreinen Krystalle der Glycocholsäure werden aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

E. Bourgoin (1) reinigt das aus dem Gehirn nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte *Cerebrin* von einer demselben anhaftenden phosphorhaltigen Verbindung, indem Er dasselbe mit einer genügenden Menge von starkem Weingeist übergiefst und allmählich erwärmt; das Cerebrin löst sich noch bevor der Weingeist zu sieden beginnt, die phosphorhaltige Substanz setzt sich am Boden des Gefäfses an; aus der abgegossenen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Cerebrin aus. Es ist zweckmäfsig, das ausgeschiedene Cerebrin noch ein Mal so zu reinigen. Bourgoin hält das *Protagon* Liebreich's (2) für ein Gemenge von Cerebrin mit der phosphorhaltigen Substanz. Das reine Cerebrin zeigte folgende Zusammensetzung :

C	66·35 Proc.
H	10·96 „
N	2·29 „
O	20·40 „

Dastre und Morat (3) haben gefunden, dafs die verschiedenen *Lecithine* im Polarisationsapparate betrachtet ein Kreuz zeigen.

F. Miescher (4) fand in den *Samenfäden des Rheinlachses* 7·5 Proc. *Lecithin*, 2·2 Proc. *Cholesterin*, 4·5 Proc. *Fett*, 10·3 Proc. *Eiweifsstoffe* und 48·7 Proc. *Nucleïn*, letzteres an eine organische Base gebunden, die Er *Protamin* nennt. Er stellt die *salzs. Verbindung* dieser Base dar durch Ausziehen der mit Alkohol erschöpften Lachs-Samenfäden mit verdünnter Salzsäure, Fällen des sauren Auszugs mit Platinchlorid und Zerlegen des Platinniederschlags mit Schwefelwasserstoff, oder *die salpeters. Verbindung* durch Ausziehen der Samenfäden mit verdünnter Salpetersäure, Fällen mit salpeters. Quecksilber und Zerlegen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff. Beide *Salze des*

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 482. — (2) Jahresber. f. 1865, 647. — (3) Compt. rend. **79**, 1081. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 376.

Protamins erhielt Miescher krystallisirt. Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Ferridcyankalium, Platincyankalium, Quecksilberchlorid erzeugen in den Lösungen der Protaminsalze milchige Trübungen, Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, ammoniakalische Silberlösung keine Trübung. Die Protaminsalze mit etwas Salpetersäure abgedampft hinterlassen einen gelben Fleck, der durch Natronlauge roth wird, sie zeigen also dieselbe Reaction wie das Xanthin. Das freie Protamin, aus dem Phosphormolybdänsäureniederschlag dargestellt, ist eine gummiartige Masse, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse der Platindoppelverbindung führte zu der Formel $C_9H_{20}N_5O_2(OH)$. Die trockenen Lachssamenfäden enthalten ungefähr 26·8 Proc. Protamin. — J. Piccard (1) hat einige Berichtigungen zu der Untersuchung Miescher's geliefert. Zunächst fand Er, daſs das Lachssperma nicht unerhebliche Mengen von *Sarkin* und *Guanin* (5 bis 8 Proc.) enthält, daſs das salzs. und salpeters. Protamin nicht krystallisiren, sondern zu amorphen Massen eintrocknen und daſs dieselben im reinen Zustande die Xanthinreaction nicht zeigen, daſs dieselbe bei Miescher's Präparaten daher von einer Verunreinigung mit Guanin herrührte.

E. Schulze und A. Uhrich (2) haben bei der weiteren Untersuchung des *Wollfettes* neben dem Cholesterin und Isocholesterin noch einen dritten Alkohol erhalten, der amorph ist; die Analyse desselben ergab 80·14 Proc. Kohlenstoff, 12·29 Proc. Wasserstoff. Unter den durch Verseifung der zusammengesetzten Aether erhaltenen Säuren scheint *Oelsäure* und *Hyaenasäure* enthalten zu sein; auch *freie Fettsäuren* sind in dem Wollfette enthalten.

A. W. Miller (3) fand in einem käuflichen *Bienenwachs* 80 Proc. Paraffin; der Schmelzpunkt des verfälschten Wachses war 63·3°, während reines Wachs bei 68·9° und Paraffin bei 58·4°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1714. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 570; J. pr. Chem. [2] 9, 321. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 443.

bis 60° schmilzt. Das spec. Gew. des verfälschten Wachses 0·929 lag zwischen dem des reinen Wachses 0·963 und dem des Paraffins 0·871. Das Paraffin wurde durch Behandeln der Masse mit concentrirter Schwefelsäure abgeschieden.

Brunton und Fayrer (1) haben Untersuchungen über *Schlangengift* angestellt. Das Gift von *Naja tripudians* ist eine farblose syrupartige Flüssigkeit, welche die Reactionen der Eiweifskörper zeigt; die durch Kochen bei gewöhnlichem Luftdruck bewirkte Coagulation, so wie eine Beimengung von Ammoniak oder Kalilauge ändern die giftigen Eigenschaften nicht, Erhitzen auf 102° im zugeschmolzenen Rohre zerstört die giftigen Eigenschaften.

W. M'Murtrie (2) untersuchte die *Excremente* von *Fledermäusen* aus einer etwa zwei Meilen langen Höhle, in welcher sich diese Thiere in sehr grofser Zahl aufhalten. Die Schichte der Excremente ist an manchen Stellen fünfzehn Fuls mächtig. Die Analyse ergab :

Feuchtigkeit	12·8000
Organ. Substanz	9·7000
Kieselsäure, in Salzsäure unlöslich	42·2900
Kieselsäure, in Salzsäure löslich	9·4100
Phosphorsäure, in Wasser löslich	0·2277
Phosphorsäure, in Wasser unlöslich	1·4678
Eisenoxyd	0·1169
Thonerde	19·8800
Kalk	1·6377
Magnesia	2·0900
Salpetersäure	0·0823
Schwefelsäure	Spuren
Natron	Spuren
Kohlensäure	Spuren
	99·7019.

E. Erlenmeyer und A. v. Planta (3) zerlegten *Arbeitsbienen* in Kopf, Thorax und Hinterleib, zogen diese mit Glycerin aus und fanden, dafs diese Auszüge *Fermente* enthalten,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 775; Lond. R. Soc. Proc. 22, 68. — (2) Am. Chemist 4, 339. — (3) N. Rep. Pharm. 23, 610; N. Arch. ph. nat. 51, 166.

die Rohrzucker vollständig invertiren und Stärke in Dextrin und Zucker überführen; das Ferment aus Kopf und Hinterleib wirkt auch lösend auf Blutfibrin. Auch in dem *Bienenbrod*, so wie in dem *Kiefernpollen* ist ein Ferment, welches Rohrzucker invertirt. Die mit Glycerin erschöpften Körpertheile der Bienen, Pollen und das erschöpfte Bienenbrot wirkten auf Rohrzucker noch invertirend, es bleibt demnach unentschieden, ob die Bienen beim Einstampfen des Pollens Speichel zumischen, oder nicht. — Erlenmeyer und v. Planta theilen auch die Ergebnisse der Untersuchung einiger *Honig*sorten mit. Der Wassergehalt schwankte in sechs Sorten zwischen 17·5 und 19·5 Proc., *Senegalhonig* enthielt 25·6 Proc. Wasser, der Phosphorsäuregehalt schwankte (auf Trockensubstanz berechnet) zwischen 0·0123 und 0·883 Proc., der *Honig der Meliponen* enthielt nur 0·0062 Proc., der Stickstoffgehalt betrug 0·0781 bis 0·33 Proc. Nach Ausscheidung des Eiweifses durch Kochen und Abfiltriren des Gerinnsels wurde das Filtrat verdampft und mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug enthielt Stickstoff. Der *Nectar* der Blüthen von *Fritillaria imperialis* enthält Stickstoff, aber kein Eiweifs, ferner Phosphorsäure und viel gummiartige Körper.

E. Rennard (1) hat sechs *Pepsin*sorten des Handels untersucht, u. z.: 1) *Pepsinum germanicum* von Witte aus Rostock, 2) *Pepsinum berolinense* von Schering in Berlin, 3) *Pepsinum gallicum* von Boudault in Paris, 4) *Pepsinum germanicum* von Merck in Darmstadt, 5) *Pepsinum berolinense* (eine andere Sorte als 2) von Schering), 6. *Pepsinum viennense* von Lamatsch in Wien. Er löste von jeder Pepsinsorte 0·3 g in 30 g Wasser, setzte 0·3 g 25proc. Salzsäure und 1 g hartgekochtes Hühnereiweifs zu und digerirte durch 4 Stunden bei 40°. 1 hatte das Eiweifs vollständig gelöst, 2 bis auf wenige kleine Flocken, 3 hatte nur 40 Proc., 4 nur 18 Proc. gelöst, 5 und 6 hatten das Eiweifs gar nicht angegriffen.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 577.

W. C. Phillips (1) tritt der Ansicht von Scheffer (2) entgegen, daſs die *Pepsin-Weine* und *Elixire* kein Pepsin enthalten; Er denkt sich in diesen Flüssigkeiten, wenn sie nicht mehr als 10 Proc. Alkohol enthalten, das *Pepsin latent*; durch Verdünnung mit dem Magensafte und bei der Temperatur des Körpers erlange dieses Pepsin eine verdauende Wirkung.

R. V. Mattison (3) empfiehlt zur Bereitung von *Pankreatin* folgendes Verfahren. Zerriebenes Pankreas wird durch 48 Stunden mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Kochsalzlösung gefällt; den Niederschlag läſst man auf einem Leinenfilter abtropfen, wäscht ihn mit verdünnter Kochsalzlösung aus, preſst ab, mischt die nahezu trockene Masse mit Milchzucker und läſst bei gewöhnlicher Temperatur vollständig trocknen. Ein *Pankreatin-Elixir* bereitet Mattison, indem Er Pankreas mit einer Mischung von Wasser, Glycerin und Salzsäure extrahirt. — *Emulsionen fester Fette* stellt Mattison (4) dar, indem Er die Fette mit Wasser und zerriebenem Pankreas in einer Reibmaschine anhaltend bearbeitet, nach genügender Mengung durch Flanell preſst, mit Aether mengt, die ätherische Schichte abhebt, den Aether bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt und den Rückstand mit Wasser, Alkohol und etwas Nelkenöl verreibt. Die so dargestellten Fettemulsionen sind sehr leicht verdaulich, enthalten das Fett noch unzersetzt und zersetzen sich nicht leicht beim Aufbewahren.

J. Blake (5) hat Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen Atomgewicht* und *Isomorphismus* verschiedener unorganischer Verbindungen und den durch dieselben am lebenden thierischen Organismus hervorgebrachten *physiologischen Wirkungen* angestellt.

E. A. Parkes (6) hat Untersuchungen über den *Einfluſs*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 998. — (2) Jahresber. f. 1871, 852. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 592. — (4) Daselbst, 770. — (5) Sill. Am. J. [3] **7**, 193. — (6) Am. Chemist **4**, 462; Lond. R. Soc. Proc. **22**, 172.

des *Alkoholgenusses* auf die Körpertemperatur, den Puls und die Respiration des gesunden Menschen angestellt.

V. Feltz und E. Ritter (1) haben die *Wirkung des Chloralhydrats* an Hunden studirt, denen Sie dasselbe in die Venen injicirten. Der Harn der Thiere reagirte sauer, enthielt Hämoglobin und in zwei Fällen Zucker. Das Blut war stark verändert, die Blutkörperchen hatten ihre Elasticität verloren, das Plasma war roth gefärbt und in kurzer Zeit sah man unter dem Mikroskope Krystalle von Hämoglobin sich bilden. Das Blut der mit Chloral behandelten Thiere absorbirt weniger Sauerstoff, als das normale Blut. Die Hauptmenge des Chlorals wird unverändert ausgeathmet, Chloroform wurde in der ausgeathmeten Luft nicht gefunden.

Binz (2) erklärt die Wirkungen, welche das *Jodkalium* im thierischen Organismus hervorbringt, dadurch, dafs dieses oder die durch Salzsäure aus demselben entstandene Jodwasserstoffsäure oder das durch Umsetzung erzeugte Jodnatrium durch die Wirkung von Kohlensäure und activem Sauerstoff der Gewebe zersetzt und freies Jod abgeschieden werde ($2 KJ + CO_2 + O = K_2CO_3 + 2 J$), welches Eiweifskörper angreife. Er stützt diese Annahme durch einen Versuch, bei welchem eine mit Kohlensäure behandelte Jodkaliumlösung durch protoplasmahaltiges Wasser unter Ausscheidung von Jod zersetzt wurde. Bromkalium erfährt bei dem analogen Versuch nicht eine solche Zerlegung.

H. Kämmerer (3) führt gleichfalls die *Wirkung des Jodkaliums* auf das aus demselben im Organismus abgeschiedene Jod zurück; entweder entsteht aus Jodkalium, Kohlensäure Wasser und Sauerstoff Kaliumbicarbonat und Jod (I. $KJ + CO_2 + H_2O = HKCO_3 + HJ$; II. $2 JH + O = H_2O + J_2$), oder Jodkalium und activer Sauerstoff geben Jod und Kaliumsuperoxyd, welches letztere durch die organischen Sub-

(1) Compt. rend. **79**, 324. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 8. — (3) N. Rep. Pharm. **23**, 400, 607.

stanzen reducirt und durch die Kohlensäure in Kaliumbicarbonat verwandelt wird. Indem das freie Jod auf miasmatische Stoffe, Fermente, Eiweifskörper zersetzend einwirkt, entsteht Jodwasserstoff, aus welchem der Sauerstoff des Blutes wieder Jod frei macht, das neuerdings wirken kann; dadurch wurde die bedeutende Wirkung einer geringen Menge von Jodkalium erklärt. — Kämmerer (1) machte die Beobachtung, dafs eine Lösung von Jod in Jodkalium ein vortreffliches Mittel zur Entfernung von Hornhautflecken sei und dafs dieselbe ohne Schmerz vertragen wird, wenn ihr doppelt-kohlens. Natrium zugesetzt ist.

H. Kämmerer (2) konnte nach *Calomeleinstäubungen* in das Auge Quecksilber im Harne nachweisen und erklärt demnach die Wirkung des Calomels als eine nicht nur auf mechanischer Reizung, sondern auf theilweiser Umbildung in Sublimat beruhende.

T. L. Brunton und H. Power (3) schreiben die *diuretische Wirkung des Digitalins* dem durch dasselbe bewirkten Reize der vasomotorischen Nerven zu; sie nehmen an, dafs die Nerven der Niere mehr durch Digitalin gereizt werden, als die der übrigen Körpertheile.

J. G. M. Kendrick und J. Dewar (4) haben Untersuchungen angestellt über die *physiologischen Wirkungen* der *Chinolin-* und *Pyridin*basen. Die Wirkung der verschiedenen Glieder der Pyridinreihe ist nur quantitativ verschieden, während in der Wirkung der Glieder der Chinolinreihe auch qualitative Unterschiede bemerkbar werden. Ein Unterschied in der Wirkung der aus Cinchonin und der aus Theer erhaltenen Basen konnte nicht wahrgenommen werden.

(1) N. Rep. Pharm. **23**, 418. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 410. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 420. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 432.

Gährung und Fermente.

Von den Hauptergebnissen, welche O. Brefeld (1) aus Seinen Untersuchungen über *Alkoholgährung* zur Kenntnifs gebracht hat, hält Adolf Mayer (2) für überzeugend erwiesen, dafs der Bierhefepilz nur wächst, so lange man ihm freien Sauerstoff zur Verfügung stellt, und dafs er Gährung zu erregen im Stande ist, wenn man ihn von diesem Elemente abschliefst, im übrigen aber günstige Lebensbedingungen herstellt, während man bis dahin nur an einen vorübergehenden Sauerstoffbedarf dieses Organismus, z. B. beim Auskeimen der Hefeporen, glaubte. Es sei Brefeld zweifellos gelungen, zwei Erscheinungen, welche die ganze Pasteur'sche Schule als wesentlich zusammengehörig betrachtete, Hefewachsthum und Gährungserregung, wenigstens eventuell auseinander zu reifsen. Dagegen hält A. Mayer den Beweis noch nicht für erbracht, dafs athmende und sprossende Hefezellen schlechthin keine alkoholische Gährung der umgebenden Zuckerlösung erregen und theilt eigene einschlägige experimentelle Beiträge mit. — J. Moritz (3) bekämpft die Brefeld'schen Sätze als irrthümlich. — Auch M. Traube (4) hält die Brefeld'sche Behauptung, dafs Hefe gleich allen anderen Pflanzen ohne freien Sauerstoff nicht wachsen könne, durch Seine das Gegentheil beweisenden Versuche für abgethan. — An diese Mittheilung knüpft H. Struve (5) einige Prioritätserörterungen, unter Hinweis auf die Versuche von Döpping und Struve (6). In der Beantwortung bemerkt Traube (7) auch, dafs nicht Lechartier und Bellamy (8) oder Pasteur (9), sondern Döpping und Struve (a. a. O.) zuerst eine alkoholische Gährung der Trauben ohne Hefe chemisch und mikroskopisch sicher festgestellt haben. — An die oben besprochenen Bre-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 281, 1067. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 579. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 156, 434. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 872, 1756. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1327. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 472. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1402. — (8) Jahresber. f. 1869, 1097 u. f. 1872, 852. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1872, 860.

feld'schen Sätze knüpft noch Fr. Mohr (1) einige Darlegungen und erklärt: „Was Brefeld pflanzenphysiologische Untersuchungen nennt, sind bloſse Behauptungen ohne Unterlage und ohne Kenntniſs dessen, was schon dagewesen ist."

Dumas (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Alkoholgährung* ausführlich mitgetheilt.

Nach Versuchen von Wartha (4) über *Alkoholgährung* nimmt in den ersten Stunden der Alkohol regelmäſsig zu und der Zucker ab; bald steigt die Temperatur auf 33°. Die Fermentzellen vermehren sich rasch, nehmen dann ab und verschwinden allmählich. Während dieser Periode bleibt die Alkoholmenge stationär, aber gleichzeitig werden merkliche Zuckermengen durch die Zellen verbraucht. Durch den Einfluſs von Diastase auf *Dextrin* wurden in der Gummilösung nie mehr als 42 Proc. Zucker erhalten.

L. Pasteur (5) hat eine gährende Flüssigkeit hergestellt durch Auflösen von reinstem Candiszucker unter Zusatz von etwas Hefenasche und einem Ammoniaksalze, sowie einer so zu sagen unwägbaren Spur reiner Hefe. Es hatte sich eine beträchtliche Menge *Hefe* gebildet, die ihren Stickstoff, Phosphor und Schwefel nur aus den mineralischen Substanzen gezogen haben konnte, während der Zucker seinem vollständigen Verschwinden entgegen ging, ohne eine andere als Alkoholgährung zu erleiden. Hiernach stehen die Ernährung und Lebensvorgänge der Hefe und der Verlauf der *Alkoholgährung* in enger Wechselbeziehung. — Nach A. Trécul (6) beweist dieser Versuch nichts gegen die spontane Bildung von Hefe, noch auch gegen die Umwandlung der letzteren in Penicillium, wofür unter obwaltenden Verhältnissen die Bedingungen nicht gegeben gewesen seien.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1421. — (2) Ann. chim. phys. [5] **3**, 57 bis 108. — (3) Jahresber. f. 1872, 855. — (4) N. Arch. ph. nat. **51**, 168; Chem. Centr. 1874, 758. — (5) Compt. rend. **78**, 218 bis 217; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 121. — (6) Compt. rend. **78**, 217.

Nach Beobachtungen von E. Reichardt (1) geht bei 30° auch der *Milchzucker* durch Hefe in *alkoholische Gährung* über. Danach erklärt das heifse Klima die in Asien ausgebreiteter benutzte Gährung der Stuten*milch* zur Bereitung geistiger Getränke, des Kumys, und ergiebt sich als Verhütungsmittel der von Landwirthen öfter beobachteten Gährung der Milch die rasche Abkühlung und Aufbewahrung in kühlen Räumen neben Fernhalten der alkoholischen Gährungshefe, welche durch Gährungsmischungen, wie Brodteich, Hefe, Wasser mit gährenden Flüssigkeiten, eingebracht werden könnte.

G. Lechartier und F. Bellamy (2) haben über die *Gährung der Früchte* Versuche angestellt mit Kirschen, Stachelbeeren, Feigen, Citronen, Kirsch- und Stachelbeerblättern, Kastanien und Gerste, ferner mit Rüben und Kartoffeln. Nach denselben hört mit Ablösung der Frucht, der Samen oder des Blattes von der Pflanze das Leben in den Zellen nicht auf, sondern dauert bei Abschlufs der Luft fort unter Zersetzung von Zucker und Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure. Sobald die Entstehung der Kohlensäure aufhört ist auch alles Leben innerhalb der Zelle erloschen. Die Früchte, Samen und Blätter können dann noch unbestimmt lange in diesem trägen Zustande unverändert verharren, wenn sich kein Ferment in ihrem Innern entwickelt.

G. Bouchardat (3) fand in den *sauren Wässern der Getreidestärkmehlfabriken* sowie in den flüchtigen neutralen Producten der Milch- und *Buttersäuregährung* der Glykose *Aethylalkohol, normalen Propylalkohol*, welcher bei der Oxydation Propionsäure lieferte, und *Butylalkohol*; aber keinen Isopropylalkohol, da bei der Oxydation kein Aceton gebildet wurde.

G. Hüfner (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *ungeformte Fermente* und ihre Wirkungen fortgesetzt. Derselbe hebt als feststehende Resultate der bis jetzt angestellten Versuche

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 210. — (2) Compt. rend. **79**, 949 bis 952, 1006 bis 1009; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 758. — (3) Compt. rend. **78**, 1145. — (4) J. pr. Chem. [2] **10**, 1 bis 28. — (5) Jahresber. f. 1872, 849, 819.

folgende zwei Punkte hervor: 1) dafs es in der That möglich ist, ungeformte Fermente unbehelligt durch lebendige niedere Organismen wirken zu lassen, und 2) dafs, wenn nicht sämmtliche, so doch ein grofser Theil der im Darme höherer Thiere auftretenden Kohlensäure einem anderen Processe seinen Ursprung verdankt, als die brennbaren Gase Wasserstoff und Grubengas.

M. Traube (1), welcher (2) früher die *Wirkung der* Hefe und ähnlicher *Fermente* durch ihre Anziehung zum Sauerstoff erklärt hatte, fand die Vermuthung, dafs auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung wie Hefe auf den Zucker müfsten ausüben können, durch die Beobachtung bestätigt, dafs *Platinmohr* bei 150 bis 160° *Zucker* in wässeriger Lösung spaltet, unter Bildung einerseits von reiner Kohlensäure und andererseits eines flüchtigen, an Essigäther erinnernden Körpers.

Nach J. Duval (3) sind fertige *Fermente* niemals in der Luft beobachtet worden. Es sind immer nur Keime, wie Pilzsporen im Luftstaube oder Zellen niederer Algen, welche sich in gewissen Medien zu Fermenten entwickeln, deren Art eben von der Beschaffenheit der Medien bedingt wird, so dafs weiter ein Ferment in ein anderes umgewandelt werden kann durch geeignete Abänderung des Mediums.

P. Schutzenberger (4) bekam durch Auskochen von frischer Hefe, welche 29 bis 30 Proc. Trockensubstanz enthielt, mit Wasser einen unlöslichen Rückstand von 20 bis 21·5 Proc. Nachdem die nämliche, vorher mit kaltem Wasser gewaschene *Hefe* in Wasser vertheilt und 12 bis 15 Stunden bei 35 bis 40° darin verblieben war, wurden 17 bis 18 Proc. an siedendes Wasser abgegeben und der unlösliche bei 100° getrocknete Rückstand betrug 12·5 bis 13 Proc. Während der Digestion fand eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 115; N. Arch. ph. nat. **49**, 141. — (2) Jahresber. f. 1858, 227. — (3) Compt. rend. **79**, 1160 u. früher Compt. rend. **77**, 1027. — (4) Compt. rend. **78**, 493; ausführlich Bull. soc. chim. [2] **21**, 204 bis 212.

langsame und regelmäfsige Kohlensäureentwicklung statt, welche der alkoholischen Gährung von gebildetem Zucker zuzuschreiben ist; nach Beendigung derselben war nicht das geringste Anzeichen einer fauligen Veränderung vorhanden. Der Auszug enthielt 1) eine beträchtliche Menge Phosphate; 2) einen starken Antheil *Gummi* (Arabin), welches durch Salpetersäure in Muconsäure verwandelt wurde; 3) *Leucin* und *Tyrosin,* welch ersterem eine schwefelhaltige Substanz hartnäckig anhaftete; 4) *Carnin, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin* und *Sarkin.* Nach Entfernung dieser Substanzen blieb ein unkrystallisirbarer noch stickstoffhaltiger Syrup von süfslichem Geschmack. Die wässerige Auskochung der frischen Hefe enthält die nämlichen Substanzen wie diejenige der digerirten Hefe. — A. Béchamp (1) macht eingehend auf Seine (2) frühere diefsbezügliche Untersuchung aufmerksam und weist nach, dafs das von Ihm isolirte Gummi sich vom Arabin stark unterscheide. — Schutzenberger (3), welcher übrigens die Arbeit von Béchamp angeführt hatte, darf den Nachweis von Carnin, Xanthin, Sarkin und Guanin für Sich in Anspruch nehmen.

H. Hoffmann (4) berichtet über eine gröfsere Zahl neuerer Arbeiten über *Fermentpilze.*

Grassi (5) hat mit frisch geprefstem *Most,* der unter dem Mikroskope frei von Organismen erschien, einen Kolben halb gefüllt, diesen zugeschmolzen, erhitzt und bei 16 bis 24° 8 Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen, nach welcher Zeit der Kolbeninhalt in erfreulicher Menge *Micodermen* und *Saccharomices* in lebendem Zustand, wenn auch von geringer Gröfse erhielt. Er glaubt, dafs deren Bildung von der oxydirenden Wirkung der mit eingeschlossenen Luft herrühre und will Versuche mit leicht Sauerstoff abgebenden, doch den Most nicht verändernden Körpern anstellen.

(1) Compt. rend. **78**, 645. — (2) Jahresber. f. 1872, 862. — (3) Compt. rend. **78**, 698. — (4) Chem. Centr. 1874, 379 bis 383; Arch. Pharm. [3] **4**, 414. — (5) Gazz. chim. ital. 1874, 568.

W. Thomson (1) führt die *Zersetzung der Eier* (2) bei unverletzter Schale auf drei Ursachen zurück : 1) Zersetzung durch faulige Zellen; sie beginnt im Dotter, die Dottermasse mischt sich allmählich mit dem Eiweifs, der ganze Inhalt des Eies nimmt einen fauligen Geruch an, Kohlensäure und Leuchtgas scheinen diesen Zersetzungsprocefs verhindern oder doch verzögern zu können, Sauerstoff beschleunigt ihn und wird in Kohlensäure umgewandelt. 2) Zersetzung durch Vibrionen. Die Keime der Vibrionen wurden in frischen Eiern niemals von Thomson gefunden, sie gelangen aus der Luft in das Innere, wenn die Schale nafs wird, trocken aufbewahrte Eier zeigen diese Art der Zersetzung nicht. Kohlensäure und Leuchtgas verhindern auch diese Art der Zersetzung, während Sauerstoff sie begünstigt und dabei in Kohlensäure übergeht. 3) Zersetzung durch Pilze. Diese Art der Zersetzung ist durch die Spuren von *Penicillium glaucum* eingeleitet, welche sich an den trockenen Schalen festsetzen und nach innen Fäden entsenden, die dann die ganze innere Masse durchwachsen und zu einer festen, dem coagulirten Ei ähnlichen Masse umwandeln. Kohlensäure verhindert diese Art der Zersetzung, Sauerstoff begünstigt sie dagegen.

Jul. Ziegler (3) fand, dafs *Ameisensäure*, nicht aber deren Salze, schon in äufserst geringer Menge die Gährung hindert.

(1) Chem. News **30**, 159. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 884. — (3) Ber. der Senckenbergischen naturforsch. Ges. in Frankfurt a. M. 1874 u. 1875, S. 364.



Analytische Chemie.

Allgemeines.

J. L. Smith (1) hat einige *analytische Notizen* veröffentlicht. Er hält es für nutzlos, genauer als auf $^1/_2$ mg auszuwägen; Er findet, daſs Platingefäſse auf ihrer Oberfläche Luft condensirt enthalten, welche bei den gewöhnlichen Schalen bis zu 2 mg betragen kann; Er benutzt zum Erhitzen mit Kalihydrat goldplattirte Platingefäſse und bei der Bestimmung von Niederschlägen auf gewogenen Filtern zwei gleiche Filter, von denen das eine bei der Wägung als Gegengewicht des anderen dient.

Auch Ch. W. Folkhard (2) hält das *Wägen* bis auf $^1/_{10}$ mg für nutzlos, da ohne die Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur, wie es gewöhnlich geschieht, leicht Differenzen von mehreren Zehntelmilligramm eintreten können.

R. Procter (3) hat über die beim *Wägen* nicht zu vermeidenden *Beobachtungsfehler* und ihren Einfluſs auf die Resultate, so wie über deren Correction ausführliche Mittheilung gemacht.

P. Truchot (4) macht auf die längst bekannte Thatsache aufmerksam, daſs beim Kochen von Flüssigkeiten in *Glasge-*

(1) Am. Chemist **5**, 212. — (2) Chem. News **29**, 20. — (3) Chem. News **30**, 255. — (4) Compt. rend. **79**, 1412.

fälsen Bestandtheile des Glases aufgelöst werden. Nach Seiner Angabe soll das besonders bei dem aus Deutschland bezogenen Glase, dagegen kaum merkbar bei französischen Glaswaaren der Fall sein.

A. Hilger (1) verfährt bei dem Nachweis der Verbindungen von *Phosphorsäure* und *Oxalsäure mit Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Eisen* in dem Schwefelammonium oder Ammoniakniederschlag der qualitativen Analyse in folgender Weise. Die salzs. oder Königswasserlösung des Niederschlags wird nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen vor Allem in zwei getrennten Portionen auf Phosphorsäure mit molybdäns. Ammoniak und auf Oxalsäure mit essigs. Natron im Ueberschufs geprüft. Der Rest der sauren Lösung des Schwefelammoniumniederschlags wird mit überschüssigem Alkali versetzt, der erhaltene Niederschlag in Salzsäure gelöst, während die alkalische Lösung in bekannter Weise auf Zink, Chrom und Thonerde u. s. w. geprüft wird; die saure Lösung wird mit Chlorammonium und Ammoniak gefällt, der Niederschlag, wenn seltenere Erden und Uran zugegen sind, noch mit kohlens. Ammoniak behandelt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nun auf Phosphate und Oxalate, so wie auf Eisen in folgender Weise geprüft: 1) ein kleiner Theil wird zur Prüfung auf Eisen mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium versetzt; 2) ein zweiter Theil wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfat versetzt, um Baryum und Strontium abzuscheiden; 3) der dritte nnd gröfste Theil wird zunächst mit essigs. Natron versetzt, wodurch Calciumoxalat und Eisenphosphat abgeschieden werden, das Filtrat zur Ausfällung des an Phosphorsäure gebundenen Kalks mit oxals. Ammoniak versetzt und endlich das Filtrat hiervon, welches noch die an Phosphorsäure gebundene Magnesia neben Eisen, das nicht an Phosphorsäure gebunden war, enthält, nach vorherigem Zusatz von überschüssiger Weinsäure mit Ammoniaküberschufs versetzt, wobei Magnesia als

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 133; Am. Chemist 5, 221.

phosphors. Ammonmagnesia frei von Eisenoxydhydrat niederfällt. Dieses Verfahren hat vor Allem den Vortheil, dafs man gleich am Anfang über die Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten unterrichtet wird und aufserdem eine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure nicht nöthig ist. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs bei Gegenwart von Chromoxyd neben Zinkoxyd durch Kalihydrat Chromoxyd-Zinkoxyd niedergeschlagen wird, dafs bei Gegenwart von Erdalkaliphosphaten und Eisen durch Kalilauge so wie durch Chlorammonium und Ammoniak phosphors. Eisen gefällt wird, so dafs möglicherweise im letzteren Falle kein Kalk, Strontian, Baryt oder Magnesia gefällt wird, sondern in das Filtrat übergeht, daher in diesem zu suchen ist; dafs ferner die Abscheidung von phosphors. Eisen durch essigs. Natron dann nicht stattfindet, wenn das Eisenoxyd der Phosphorsäure gegenüber erheblich vorwaltet, indem sich Ferriacetat bildet, in welchem das Ferriphosphat löslich ist.

E. Reichardt (1) empfiehlt die Verwendung des *Broms in der chemischen Analyse* zur Umwandlung von Eisenoxydul in Oxyd, zur Lösung von Schwefel und unlöslichen Sulfiden, wie Kupferkies, Fahlerz, Zinnober, Zinkblende u. s. w., G. Vulpius (2) dasselbe zur Nachweisung von Nickel neben Kobalt an der Stelle von unterchlorigs. Natron oder Chlor.

M. Schlagdenhauffen (3) benutzt die *Pyrogallussäure als Reagens auf Alkalien* und deren *Carbonate*, sowie zur Erkennung von *Alkaloïden*. Ein Wasser, welches kohlens. Alkalien oder die Bicarbonate von Kalk und Magnesia gelöst enthält, giebt mit wenig Pyrogallussäure versetzt nach wenigen Stunden einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Die Alkaloïde haben gleichfalls die Eigenschaft, mehr oder weniger braun gefärbte Flüssigkeiten zu geben, welche mit alkoholischer Sublimatlösung einen schwarzen Niederschlag liefern. Er be-

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 1. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 422. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 772 aus l'Union pharmaceutique **15**, 5.

nutzt daher eine Lösung von Quecksilberchlorid und Pyrogallussäure in Alkohol als ein sehr empfindliches Reagens zur Unterscheidung der Pflanzenbasen von den ihnen ähnlichen Bitterstoffen, Glycosiden u. s. w. Das Quecksilberchlorid läfst sich auch durch Eisenchlorid ersetzen. Eine Lösung von 0·5 g Pyrogallussäure in 5 cbcm Wasser und 5 cbcm Alkohol mit 0·0001 g Eisenchlorid versetzt, färbt die Krystalle der organischen Basen blau, während die Glycoside unverändert bleiben. Auch eine Lösung von Kupferchlorid und Pyrogallussäure giebt ähnliche Resultate.

E. Bohlig (1) hat eine einfache Methode der mafsanalytischen Bestimmung der löslichen Salze der *Schwefelsäure und des Chlors* mitgetheilt, welche auf dem Princip der Alkalimetrie beruht und sich auf die Thatsachen gründet, dafs die schwefels. Alkalien bei Gegenwart von Kohlensäure durch Baryumcarbonat vollständig in Baryumsulfat und Alkalicarbonat übergeführt werden und dafs die Chlorüre der Alkalimetalle mit Ausnahme des Ammoniums durch Silbercarbonat aufserordentlich leicht eine analoge Umsetzung erleiden. Die so erhaltenen alkalischen Carbonate können dann leicht mittelst einer Normalsäure auf bekannte Weise titrirt werden. Diese Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors soll, nach Entfernung etwa vorhandener Schwermetalle, ferner der Oxalsäure und der Phosphorsäure, überall anwendbar sein, namentlich soll sie sich bei der Analyse von Pottasche und Soda besonders praktisch bewährt haben.

F. Stolba (2) empfiehlt bei der Mohr'schen *Chlorbestimmung* statt des neutralen chroms. Kali's, das man selten chlorfrei erhalten kann, *chroms. Kalk-Kali* anzuwenden. Man erhält das letztere leicht, wenn man zu der heifsen Lösung von Kaliumbichromat in 8 Thl. Wasser chlorfreies Kalkhydrat so lange hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 122. — (2) Dingl. pol. J. 211, 266; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 65.

hat. Den überschüssigen Kalk entfernt man entweder durch langsames Abdampfen oder durch Einleiten von Kohlensäure.

A. R. Leeds (1) hat das von Schaal (2) als *Indicator beim Titriren* vorgeschlagene *Alizarin* gleichfalls auf seine Anwendbarkeit geprüft und dasselbe aufserordentlich empfindlich gefunden.

Berthelot (3) giebt an, dafs zur *Titerstellung der Chamäleonlösung* von den vielen in Vorschlag gebrachten Körpern nur die Oxalsäure als die einzige, richtige Resultate gebende Verbindung angewendet werden könne.

Auch J. R. Mcd. Irby (4) findet, dafs bei Anwendung von feinem Eisendraht zur *Titerstellung der Chamäleonlösung* in Folge seines Kohlenstoffgehalts leicht um 1 bis 2 Proc. zu hohe Resultate erhalten werden.

F. Stolba (5) empfiehlt zur Darstellung *reiner Oxalsäure*, dieselbe in einer siedenden, 10- bis 15proc. Salzsäure zu lösen und unter beständigem Umrühren erkalten zu lassen. Nach dem Absaugen der Mutterlauge von den kleinen Krystallen braucht man dieselben nur aus destillirtem Wasser umzukrystallisiren, um ein ganz reines Product zu erhalten.

J. N. Lockyer und W. Chandler Roberts (6) haben beobachtet, dafs sich mit Hülfe des Spectralapparates Unterschiede in der Zusammensetzung gewisser *Legirungen* nachweisen lassen, wenn das Bild eines elektrischen Funkens, welcher zwischen einer festen Elektrode und der zu untersuchenden Legirung überspringt, mittelst einer Linse in den Spalt eines Spectralapparates geworfen wird, und haben versucht, diefs Verhalten zu einer Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung zu benutzen.

Auch A. E. Outerbridge (7) hat sich in dieser Richtung

(1) Am. Chemist **4**, 333. — (2) Jahresber. f. 1873, 890. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 58. — (4) Chem. News **30**, 142. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 50. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 440 aus Proceed. of the Roy. Soc. of London **21**, 507. — (7) Ebend. aus Proceed. Am. Phil. Soc. **14**.

mit Versuchen beschäftigt, ist aber gleichfalls noch zu keiner brauchbaren Methode gelangt.

E. J. Maumené (1) schlägt vor, um die Ungenauigkeit bei der *Bestimmung von Metalloxyden*, welche dadurch entsteht, dafs bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Oxydationsstufen sich bilden können, zu vermeiden, die Metalle nicht in der Form von Oxyden zu wägen, sondern diese durch vorsichtiges Erhitzen mit einem kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure in schwefels. Salze überzuführen. Den kleinen Fehler, welcher durch Wasseranziehung des Sulfats beim Wägen vorkommen kann, umgeht man nach Ihm vollständig, wenn man in den noch heifsen Tiegel eine abgewogene Menge Paraffin- oder Stearinsäure hineinbringt, welches schmilzt und den Inhalt des Tiegels vollkommen gegen die Feuchtigkeit der Luft schützt.

W. Müller (2) benutzt die von Ihm früher (3) gefundene Thatsache, dafs die Reduction der Oxyde von Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in einer gewissen Abhängigkeit zur Temperatur steht, insofern von einem gewissen Wärmegrad an aufwärts jedes Oxyd eine bestimmte Temperatur zur Reduction bedarf, um in einem Gemenge mehrerer *Oxyde* die einzelnen Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. Er hat dabei gefunden, dafs bei sämmtlichen Oxyden nach einiger Zeit die Reduction beträchtlich abgeschwächt wird, so dafs zur vollständigen Reduction eine sehr lange Zeit (20 bis 40 Stunden) in Anspruch genommen wird. Eine Erscheinung, welche mit der von L. Bell (4) bei der Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd gemachten Beobachtung, so wie mit der Schwierigkeit, das Ende der Reduction von Metallchloriden durch Wasserstoff herbeizuführen, verwandt ist. Diese Abschwächung des Reductionsprocesses hat nach Ihm seine Ursache weder in einer moleku-

(1) Compt. rend. **79**, 179. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1515; Pogg. Ann. **153**, 321. — (3) Jahresber. f. 1869, 252. — (4) Jahresber. f. 1871, 265.

laren Veränderung des Oxyds, noch in einer Veränderung des Wasserstoffs, noch in dem dem Oxyd durch die Reduction beigemengten Metall, sondern, wie Er annimmt, darin, dafs bei derselben absoluten Entfernung von Sauerstoff und Metall durch die Reductionsbewegung benachbarter Theilchen eine Gruppirung der beiden Elemente erfolgt, welche den Eintritt von Wasserstoff erschwert. Eine erhebliche Einwirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde findet jedoch trotz der langen Zeit erst nahe am Reductionspunkte statt, so dafs eine Bestimmung der Oxyde in angedeuteter Weise möglich ist, wie denn auch die angeführten Probeanalysen, welche mit den Combinationen CuO und ZnO; CuO und Ag_2O; CuO und Bi_2O_3; CuO und CdO; CuO und PbO; CuO und SnO_2; HgO und Fe_2O_3; CuO, Fe_2O_3 und ZnO; CuO, CdO uud ZnO ausgeführt wurden, gute Resultate lieferten. Ag_2O und Fe_2O_3; Ag_2O und PbO; As_2O_3 und Sb_2O_3; CuO, Mn_2O_3, Fe_2O_3 und ZnO konnten auf diese Weise nicht bestimmt werden.

Dr. v. Gerichten (1) macht einige Bemerkungen über die Methode der *Analyse krystallinischer Gesteine*. Zu den Vorarbeiten rechnet Er : 1) mikroskopische Untersuchung an einem Dünnschliff oder mit Zuhülfenahme einer Loupe; 2) qualitative Untersuchung von Stücken an verschiedenen Stellen des Gesteins abgeschlagen, wobei auf die selteneren Oxyde und Säuren Rücksicht zu nehmen ist; 3) Versuch einer Trennung der einzelnen Gemengtheile des Gesteins, sei es auf mechanischem oder chemischem Wege; 4) sorgfältiges Zerkleinern und Zerreiben des Materials für die quantitative Analyse. Die quantitative Bestimmung und Trennung der einzelnen Bestandtheile wird nach den gewöhnlichen Methoden der Mineralanalyse ausgeführt. Das *hygroskopische Wasser* wird durch Trocknen im Exsiccator, das *chemisch gebundene Wasser* durch Weifsglühen im Platinrohr und Wägen im Chlorcalciumapparat, die *Phosphorsäure* durch Aufschliefsen mit kohlens. Natronkali und

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 200.

Fällen mit molybdäns. Ammoniak, das in Salzsäure lösliche *Eisenoxydul* durch Lösen der Substanz in Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, das in Salzsäure unlösliche Eisenoxydul durch Lösen in concentrirter Flufssäure im Kohlensäurestrom und Titriren mit Chamäleon bestimmt. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs die getrennte Analyse des in Salzsäure unlöslichen und des darin löslichen Theiles keine besseren Aufschlüsse gewährt, als die Bauschanalyse selbst, und räth, unter allen Umständen die Mühe sich nicht verdriefsen zu lassen, mit Loupe und Pincette die Gemengtheile zu Einzelanalysen zu sondern. Nur bei sehr feinkörnigen Gesteinen sei der Weg der Partialanalyse des durch Salzsäure zersetzbaren und des dadurch unzersetzten Theiles einzuschlagen. Er führt dann noch den dabei zu verfolgenden Gang kurz an, empfiehlt zur Bestimmung von Eisen und Thonerde die Titration mit Chamäleon und giebt noch einige andere Fingerzeige, auf die hier nur verwiesen werden kann.

C. C. Stanford (1) wendet sich in einem Aufsatze : „On commercial Analyses" gegen den in England aufgetretenen Uebelstand, dafs die Analysen öffentlich angestellter Chemiker bei einer und derselben Probe oft Differenzen von mehreren Procenten ergeben, so wie gegen den Mifsbrauch, der mit den Analysen solcher „high and low chemists" getrieben wird. Er glaubt, dafs nur die Einführung bestimmter, durch Vereinbarung festgesetzter Methoden dieser Calamität abhelfen kann. In den „Chemical News" entspinnt sich eine lange Debatte über diesen Gegenstand (2).

A. G. Pouchet (3) giebt in mehreren Abhandlungen einen Ueberblick über die bei der Analyse von Industrieproducten, hauptsächlich bei der Bestimmung der *schwefligen Säure* in Gasgemischen, der *Schwefelsäure* und ihrer Verunreinigungen,

(1) Chem. News **29**, 190. — (2) Chem. News **29**, 204, 215, 228, 249, 261, 280; **30**, 71, 106, 107, 216, 294 u. s. w. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 872, 945, 1061 u. 1139.

der *Phosphorsäure* und des *Braunsteins* angewandten Methoden, ohne jedoch neue anzuführen.

W. Knop (1) hat eine Methode zur *Analyse von Ackererden* veröffentlicht, welche hauptsächlich die zur Bonitirung der Ackererden erforderlichen Unterlagen liefern soll. Auf die sehr ausführliche Abhandlung kann hier nur verwiesen werden.

R. H. Loughridge (2) hat über den Einfluſs, welchen die Stärke der bei *Bodenanalysen* zum Ausziehen verwendeten Salzsäure und die Zeitdauer der Digestion auf die Menge der ausgezogenen löslichen Bestandtheile hat, ausführliche Versuche angestellt und gefunden, daſs bei Anwendung einer Säure von 1·115 spec. Gew. die Menge des unlöslich gebliebenen Rückstandes die geringste ist, daſs bei Anwendung einer schwächeren Säure namentlich mehr Kieselsäure und Thonerde ungelöst bleiben, immerhin aber ist die Wirkung der schwächeren Säure bedeutend kräftiger, als wie die einer stärkeren Säure, z. B. von 1·160 spec. Gew. Was den Einfluſs der Zeit anbelangt, hat Er gefunden, daſs die Menge der gelösten Bestandtheile wächst bis zum fünften Tage, von da an aber nur noch unbedeutend zunimmt und daſs auch hier wieder Kieselsäure, Thonerde und Kali den gröſsten Widerstand entgegensetzen. Aber auch Kalk und Magnesia werden durch eintägige Digestion nicht vollständig gelöst, so daſs es scheint, als ob diese Oxyde nicht bloſs als Carbonate, sondern auch als Silicate im Boden enthalten sind.

E. W. Hilgard (3) theilt Seine Erfahrungen über die *Schlämmanalyse der Boden und Thone* mit, welche besonders die physikalische Beschaffenheit der Ackerboden, ob „leicht“, „schwer u. s. w.“ auf genauere Weise feststellen soll. Sein Schlämmapparat unterscheidet sich von dem von Schulze angegebenen, der aus einem engen konischen Champagnerglas besteht, durch welches ein regulirbarer Wasserstrom aufsteigt,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 88. — (2) Sill. Am. J. [3] **7**, 20. — (3) Sill. Am. J. [3] **6**, 333 (October 1873).

hauptsächlich dadurch, dafs die Röhren nicht konisch, sondern cylindrisch sind. Es ist diefs nothwendig, weil in dem konischen Rohr stets Rückströmungen stattfinden, welche eine befriedigende Scheidung des Bodens in verschiedene feine Sedimente unmöglich machen. Er beschreibt dann noch die dem Schlämmverfahren vorhergehende Präparation des Bodens, so wie die Eigenschaften des reinen Thons und der anderen Sedimente, namentlich in Bezug auf ihren hydraulischen Werth. In Betreff der näheren Details mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

H. Endemann (1) richtet sich gegen eine von H. Wurtz (2) bei Gelegenheit Seiner Wasseranalysen des Passaicflusses zur *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs* angewandte Methode, sowie gegen die von Demselben aufgestellte Behauptung, dafs es nicht möglich sei, durch Kochen allein jede Spur von Sauerstoff auszutreiben, sondern dafs man zu diesem Ende Kohlensäure hindurchleiten müsse. Diese Methode, welche darin besteht, dafs man die durch Pyrogallussäure und kohlens. Natron in einer bestimmten Menge Wasser hervorgebrachte Färbung mit derjenigen vergleicht, welche in luftfreiem destillirtem Wasser unter Zusatz derselben Reagentien durch eine titrirte Chamäleonlösung entsteht, soll deshalb fehlerhaft sein, weil man die Wirkung des freien Sauerstoffs mit der der Permanganatlösung nicht vergleichen könne, indem die letztere auch noch oxydirend auf die bei der Reaction entstehenden organischen Substanzen, Kohlenoxyd u. s. w. einwirke. In Bezug auf die Behauptung, dafs durch Kochen das Wasser nicht vollständig von Luft befreit werden könne, theilt Er einen einfachen Versuch mit, welcher zeigt, dafs schon 3 Minuten langes Kochen genügt, um voll-

(1) Am. Chemist **5**, 9. — (2) Jahresber. f. 1873, 1235.

ständig sauerstofffreies Wasser zu erhalten. — H. Wurtz (1) weist hierauf in einer Erwiederung die Einwendungen von Endemann als unbegründet zurück und macht namentlich darauf aufmerksam, daſs das Titer der Chamäleonlösung auf ein Wasser von bestimmtem Sauerstoffgehalt gestellt sei.

D. Tommasi (2) schlägt zur Bestimmung von *Ozon neben Chlor und Untersalpetersäure* vor, das zu untersuchende Gasgemisch einmal direct durch eine Normallösung von Ferrocyankalium, ein anderes Mal zur Zerstörung von Ozon durch eine mit Platinschwarz oder Manganhyperoxyd gefüllte Röhre und dann erst in die Normalferrocyankaliumlösung zu leiten.

H. Kämmerer hat in dem „Deutschen Medicinal-Kalender für 1874" eine kurze Anleitung zu chemischen *Wasseruntersuchungen* mitgetheilt. Bei dem zum Trinken bestimmten Wasser sei die Prüfung auf organische Substanzen, besonders thierischer Abstammung, von der gröſsten Wichtigkeit. Da man jedoch trotz vieler Methoden noch keine brauchbare Reaction besitze, welche mit Sicherheit auf den Grad der Verunreinigung mit organischen Stoffen schlieſsen lieſse, so müsse man sich begnügen, die Zersetzungsproducte oder steten Begleiter dieser Stoffe nachzuweisen. Diese indirecte Methode umfaſst die Prüfung auf Chlor, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Ammoniak. Die Prüfung auf einen dieser Stoffe gestatte jedoch selten ein Urtheil; so könne ein Wasser vollkommen ammoniakfrei und dennoch reich an salpetriger Säure und Salpetersäure sein und umgekehrt; ein groſser Chlorgehalt sei nur bei aus groſser Tiefe stammenden Wässern normal; das Brunnenwasser der Städte verdanke gewöhnlich seinen hohen Chlorgehalt dem Eindringen der Abflüsse aus Küchen und Senkgruben; dieselbe Ursache liege auch gewöhnlich einem hohen Schwefelsäure- und immer einem hohen Phosphorsäuregehalt zu Grunde. Von den speciellen Methoden kann hier nur die Prü-

(1) Am. Chemist **5**, 10. — (2) Chem. News **29**, 284; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 445.

fung auf salpetrige und Salpetersäure, sowie auf unzersetzte fäulnifsfähige stickstoffhaltige Stoffe Erwähnung finden. Zur Prüfung auf *salpetrige Säure* werden 500 cbcm Wasser mit 1 cbcm concentrirter Stärkekleister, einem Körnchen Jodkalium und einer Messerspitze Zinkstaub und schliefslich mit verdünnter Essigsäure (1·04 spec. Gew.) bis zur stark sauren Reaction versetzt. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt sofort eine Bläuung ein, deren Intensität der Menge der vorhandenen Säure entspricht. Eine andere Säure als Essigsäure darf nicht angewandt werden, indem durch Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure oder durch Bildung von freiem Chlor eine Bläuung der Jodkaliumstärke eintreten könnte. Diese Prüfung mufs immer der Prüfung auf *Salpetersäure* vorangehen; blieb sie ohne Resultat, so kann dieselbe Menge Wasser durch einfachen Zusatz von Schwefelsäure auf Salpetersäure geprüft werden; ist schon eine Reaction durch Zusatz von Essigsäure eingetreten, so kann man an der verstärkten Bläuung nach dem Zusatz der Schwefelsäure das Vorhandensein von Salpetersäure erkennen. Die Prüfung auf *unverweste* resp. *unzersetzte fäulnifsfähige stickstoffhaltige Bestandtheile* geschieht am besten durch Destillation des Wassers mit Aetzkali und Auffangen des durch einen Kühler condensirten Destillats über Nefsler'schem Reagens in einem Cylinder, in welchem die äufsere Luft nur durch eine Schichte Schwefelsäure gelangen kann. Das Auftreten von Ammoniak des vorher ammoniakfrei gefundenen Wassers deutet auf solche leicht zersetzliche organische Substanzen hin.

Bischoff (1) hat die Methode der *Wasseranalyse* von Frankland und Armstrong (2) einer genauen Prüfung unterworfen und gefunden, dafs wenn das Wasser in einer verhältnifsmäfsig kurzen Zeit verdampft wird, eine gröfsere Menge von Stickstoff erhalten wird, als wenn die Verdampfung bei einer niederen Temperatur mehrere Tage in Anspruch nimmt. Er

(1) Chem. News **29**, 78. — (2) Jahresber. f. 1868, 889.

erklärt diefs dadurch, dafs durch Gährungsvorgänge eine Veränderung der stickstoffhaltenden organischen Substanz eintritt.

Ferd. Fischer (1) giebt eine vollständige Aufzählung der Literatur über die Bestimmung der *salpetrigen Säure im Trinkwasser.* Er findet, dafs die genaueste und empfindlichste Methode die von Fresenius (2) angegebene sei, während die von Kämmerer (3) unbrauchbar, weil zu wenig empfindlich, auch die von Trommsdorff (4), Price (5) und Schönbein (6) unzulässig seien, weil organische Stoffe die Reaction verzögern, ja ganz verhindern können. Auch das Verfahren von Feldhaus (7), Gille (8) und Kubel (9) sei bei Gegenwart leicht zersetzbarer Stoffe ungenügend, die von Schönbein (10) empfohlene Brenzgallussäure, das von E. Kopp (11) angewandte Diphenylamin und die von Griefs (12) benutzte Diamidobenzoësäure bieten ebenfalls keine besonderen Vorzüge und geben weder so empfindliche noch zuverlässige Reactionen auf salpetrige Säure, wie die von Fresenius vorgeschlagene Destillation mit Essigsäure.

Derselbe (13) findet, dafs die Ursache, welche die Bestimmung der *Salpetersäure im Wasser* mittelst Indigolösung ungenau macht, hauptsächlich den Verunreinigungen des käuflichen Indigo's zuzuschreiben ist und schlägt daher vor, reines, durch Fällen oder durch Sublimation erhaltenes Indigblau zur Herstellung der Titerflüssigkeit zu verwenden. Er führt noch die ausführliche Beschreibung des dabei zu beobachtenden Verfahrens, sowie eine vollständige Aufzählung der Literatur über diesen Gegenstand an.

H. Vohl (14) bespricht die Anwendung der alkalischen Silberlösung in unterschwefligs. Natron zum Nachweis *organischer*

(1) Dingl. pol. J. **212**, 404. — (2) Jahresber. f. 1873, 905. — (3) Jahresber. f. 1873, 905. — (4) Jahresber. f. 1869, 828. — (5) Jahresber. f. 1851, 626. — (6) Jahresber. f. 1861, 154. — (7) Jahresber. f. 1862, 579. — (8) J. pr. Chem. **72**, 473. — (9) J. pr. Chem. **102**, 229. — (10) Jahresber. f. 1862, 579. — (11) Jahresber. f. 1872, 890. — (12) Jahresber. f. 1870, 953. — (13) Dingl. pol. J. **212**, 428. — (14) Arch. Pharm. [3] **4**, 324.

Stoffe im Trinkwasser u. s. w. und wendet sich besonders gegen eine von Finkelnburg in einer Sitzung vom 1. Dec. 1873 der „rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn“ gemachte Behauptung, daſs mittelst dieses Reagens nicht allein das Vorhandensein excrementeller Infectionen, sondern auch die Qualität derselben zu erkennen sei. Nach Seinen Versuchen ist, wie auch schon Fleck (1) fand, die alkalische Silberlösung nicht allein sehr unempfindlich, sondern der Verlauf der Reaction ist auch bei allen organischen Substanzen ganz gleich, so daſs man nicht im Stande ist, die einzelnen Substanzen von einander zu unterscheiden (2).

R. Fresenius (3) hat die in Seiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 822 angegebene Methode zur Bestimmung des *Schwefels im Roheisen* in der Weise abgeändert, daſs er die Lösung des Eisens in einer Wasserstoffatmosphäre vornimmt, da Er beobachtet hat, daſs bei längerem Hindurchleiten von Luft das in der alkalischen Bleilösung suspendirte Schwefelblei sich oxydirt und löst. — J. Moffat Johnston (4) hat die alkalische Bleilösung durch eine Lösung von Brom in Salzsäure ersetzt, um den Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelsäure überzuführen und ist dabei zu ganz befriedigenden Resultaten gelangt. — Th. M. Drown (5) wendet zu demselben Zweck eine Lösung von übermangans. Kali (1 : 200) an und läſst das entweichende Gas durch mindestens drei mit der Chamäleonlösung gefüllte Flaschen hindurchstreichen. Die angeführten Probeanalysen sprechen für die Brauchbarkeit dieser Methode.

A. Eschka (6) bestimmt den *Schwefelgehalt der Mineralkohlen und Coaks* in der Weise, daſs er 1 g der fein zerriebenen Substanz mit 1 g gebrannter Magnesia und 0·5 g Natriumcarbonat innig mengt und bis zum Verbranntsein der Kohle im

(1) Jahresber. f. 1871, 877. — (2) Eine Erwiderung von Finkelnburg findet sich Arch. Pharm. [3] **5**, 205. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 39. — (4) Ebendas. — (5) Am. Chemist **4**, 428; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 343; Chem. News **29**, 201. — (6) Dingl. pol. J. **212**, 408; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 344.

offenen Tiegel erhitzt, hierauf das erkaltete Gemenge mit 0·5 bis 1 g salpeters. Ammoniak innig verreibt und wiederholt bei geschlossenem Tiegel erhitzt. Das pulverförmige Gemenge wird dann in Wasser und Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Auch die Verbrennung der mit kohlens. Natron gemengten Kohle in einer Glasröhre im Sauerstoffstrom liefert gute Resultate.

W. F. K. Stock (1) mischt zur Bestimmung des *Schwefels* die feingepulverte Kohle mit gleichen Theilen reinem Kalk in einer Platinkapsel von 9 cm Durchmesser und 1·3 cm Tiefe und rührt das Ganze mit Wasser zu einem dünnen Brei an, so daſs jedes Theilchen der Kohle in vollkommener Berührung mit der Kalklösung sich befindet, Die Masse wird dann durch Erhitzen der Kapsel auf einer dicken Eisenplatte zur Trockene gebracht, in einer Muffel zur Verbrennung der organischen Substanz geglüht, nach dem Erkalten vorsichtig mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat versetzt und aufs Neue in der Muffel zur Rothgluth erhitzt, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt.

H. B. Yardley (2) hat die Methode, den nutzbaren *Schwefel* in Schwefelrückständen durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, nicht sehr genau gefunden, da immer theerige Substanzen demselben beigemengt sind; dagegen soll es sehr nützlich sein, wenn, wie es bei der Oxydation mit Salpetersäure oft geschieht, der Schwefel in kleinen Kügelchen sich abscheidet, denselben durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Sägemehl u. s. w. zu reinigen.

F. Garrigou (3) hat über die Natur der in den natürlichen Schwefelquellen vorkommenden Schwefelverbindungen Versuche angestellt und gefunden, daſs dieselben bei verschiedenen Quellen verschieden seien und daſs man die Existenz eines Alkalisulfhydrats häufiger annehmen müsse, als das bisher

(1) Chem. News **30**, 211. — (2) Chem. News **30**, 212. — (3) Ann. chim. phys. [5] **3**, 195; Compt. rend. **79**, 487.

zu geschehen pflegte. Sein Verfahren zur Bestimmung der verschiedenen Verbindungsformen des *Schwefels* ist folgendes. Er bestimmt : 1) die Gesammtmenge des als Schwefelwasserstoff, Sulfür, Hyposulfit und Sulfit enthaltenen Schwefels wie üblich durch Titration mit Jodlösung; 2) den als Schwefelwasserstoff, Sulfhydrat oder Sulfür enthaltenen Schwefel durch Fällen mit salpeters. Silberoxyd oder einem Bleisalz; aus der Differenz der beiden Bestimmungen läfst sich der als Hyposulfit oder Sulfit enthaltene Schwefel berechnen; 3) den freien Schwefelwasserstoff und das alkalische Sulfhydrat durch Messen der bei der Entschwefelung des Wassers mit kohlens. Blei auftretenden Kohlensäure. Die Differenz zwischen 3 und 2 giebt dann den als Mono- oder Polysulfür enthaltenen Schwefel, da diese beim Behandeln mit kohlens. Blei keine Kohlensäure entwickeln. Der freie Schwefelwasserstoff und das Sulfhydrat läfst sich auch durch alkalimetrische Bestimmung der bei der Digestion des Schwefelwassers mit schwefels. Blei entstehenden freien Schwefelsäure ermitteln.

Schlagdenhauffen (1) hat die Methode von Garrigou (2) zur Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs, der alkalischen Sulfüre und Hyposulfite* in Mineralwassern u. s. w. in der Weise modificirt, dafs Er zunächst den gesammten Schwefel durch Titration mit Jodlösung oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wodurch entgegen den Angaben von Fordos nnd Gélis (3) und Péan de St. Gilles (4) die Sulfüre und Hyposulfite vollständig zu Schwefelsäure oxydirt werden, bestimmt, hierauf den Schwefelwasserstoff und die Sulfüre allein das eine Mal durch eine titrirte ammoniakalische Silberlösuung, das andere Mal durch eine titrirte Cadmiumsulfatlösung ermittelt. Er glaubt dadurch zwei Gleichungen zu erhalten, aus denen sich die unbekannten Quantitäten Schwefelwasserstoff und Sulfür berechnen liefsen (5).

(1) Bull. soc. chim. [2] XX, 16. — (2) Jahresber. f. 1869, 851. — (3) Jahresber. f. 1859, 746. — (4) Jahresber. f. 1858, 581. — (5) Es ist leicht einzusehen, dafs diese Annahme auf einer Täuschung beruht, da die bei den

A. Hilger und v. Gerichten (1) haben beobachtet, dafs *selenige Säure* bei Gegenwart von Chlorammonium durch Magnesiasalz und Ammoniak nach längerem Stehen oder beim heftigen Schütteln vollständig ausgefällt wird, unter Bildung eines krystallinischen Niederschlags, der unter dem Mikroskop mit den Krystallen der phosphors. Ammonmagnesia die gröfste Aehnlichkeit besitzt. Der Niederschlag besteht aus selenigs. Ammonmagnesia und läfst sich dieses Verhalten benutzen, um selenige Säure von Selensäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Tellursäure zu trennen. Auch die *tellurige Säure* wird durch Magnesiasalz und Ammoniak vollständig ausgefällt, nur mit dem Unterschied, dafs der Niederschlag keine krystallinische Beschaffenheit besitzt.

Ulex (2) nimmt bei der Bestimmung des *Jods* im Kupferjodür das Austreiben desselben mittelst Eisenchlorid und Auffangen in einer Jodkaliumlösung in einem Apparate vor, welcher während des Kochens das Hindurchsaugen von Luft gestattet, wodurch die Operation sehr beschleunigt wird; oder Er zersetzt

beiden Bestimmungen verbrauchten Quantitäten Silber- und Cadmiumlösung in einem einfachen atomistischen Verhältnifs zu einander stehen, die beiden Gleichungen mit den zwei unbekannten Gröfsen daher keineswegs unabhängig von einander sind, sondern sich gegenseitig aus einander berechnen lassen. Schlagdenhauffen hat unter der Annahme, dafs die Sulfüre und Hyposulfite als Natriumverbindungen enthalten seien, folgende Coëfficienten ausgerechnet und in die Gleichungen eingeführt :

1) $\frac{J_2}{SH_2}x + \frac{J_2}{SNa_2}y + \frac{J}{S_2O_3Na_2}z = 7\cdot470\,x + 3\cdot256\,y + 0\cdot512\,z$ $= P_1$ (verbrauchte Menge Jodlösung);

2) $\frac{2\,AgNO_3}{SH_2}x + \frac{2\,AgNO_3}{SNa_2}y = 10\,x + 4\cdot359\,y = P_2$ (verbrauchte Menge Silberlösung);

3) $\frac{CdSO_4}{SH_2}x + \frac{CdSO_4}{SNa_2}y = 3\cdot285\,x + 3\cdot589\,y = P_3$ (verbrauchte Menge Cadmiumlösung).

Von diesen Coëfficienten sind die der Gleichung 3) falsch berechnet und müssen bei Annahme des Atomgewichts Cd = 112 durch 6·118 x und 2·667 y ersetzt werden. Es ist möglich, dafs diese falsche Berechnung Veranlassung zu dem Irrthum gegeben hat. *H.* — (1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 132. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 524.

das Kupferjodür mit Zinkpulver und titrirt das gebildete lösliche Zinkjodür nach der Mohr'schen Methode mit Silberlösung und neutralem Kaliumchromat.

C. Rammelsberg (1) hat bei der Bestimmung von *Jod neben Chlor* durch die Fällung des ersteren als Kupferjodür sehr befriedigende Resultate erhalten.

A. Liversidge (2) schlägt zur Bestimmung des *Fluors in Fluorverbindungen* vor, die Substanz bei Gegenwart von Kieselsäure durch concentrirte Schwefelsäure zu zersetzen, das entstehende Fluorsiliciumgas in Ammoniak zu leiten, nach Beendigung der Zersetzung die Ammoniakflüssigkeit in einer Platinschale vorsichtig einzudampfen, bis die gallertige Kieselsäure ganz gelöst ist und dann durch Zufügen von Chlorkalium und Alkohol als Kieselfluorkalium zu fällen und bestimmen.

J. Seegen und J. Nowak (3) haben aufs Neue die von Märcker (4), Ritthausen (5) und Kreusler (6) gemachten Angaben, dafs die Methode der *Stickstoffbestimmung* nach Will-Varrentrapp auch für die Albuminate der volumetrischen Methode an Zuverlässigkeit nicht nachstehe, einer Kritik unterzogen und halten Ihren Ausspruch aufrecht, dafs da, wo es sich um die Ermittelung des genauen Stickstoffgehaltes handele, wie bei Stoffwechselgleichungen, der Stickstoff der Eiweifskörper als Gas bestimmt werden müsse.

R. Böttger (7) empfiehlt das von Reichardt (8) angegebene Verfahren zur Nachweisung der *Salpetersäure* oder *Nitrate im Trinkwasser* u. s. w. mittelst Brucin.

A. Vogel (9) bemerkt dazu, dafs Er bis jetzt noch keine Schwefelsäure unter den Händen gehabt habe, welche nicht schon für sich allein eine rosenrothe Färbung mit Brucin hervorge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 544; vgl. Mohr, Jahresber. f. 1873, 913. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 64 aus Chem. News **24**, 226. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 460 aus Arch. der Physiologie **9**, 227. — (4) Jahresber. f. 1872, 918. — (5) Jahresber. f. 1873, 915. — (6) Jahresber. f. 1873, 916. — (7) N. Rep. Pharm. **23**, 120. — (8) Jahresber. f. 1871, 898. — (9) N. Rep. Pharm. **23**, 264.

bracht habe. Er läfst es dahin gestellt sein, ob diese Eigenschaft auch die allerreinste Schwefelsäure besitzt, hält es aber für geeignet, die Reaction so abzuändern, dafs man dem durch concentrirte Schwefelsäure gerötheten Brucinpulver einige Tropfen der auf Salpetersäure zu untersuchenden Flüssigkeit zusetzt, indem dann eine deutliche Zunahme der rothen Färbung unabhängig von der durch Schwefelsäure bedingten Farbenveränderung einen sicheren Schlufs auf die Gegenwart von Nitraten gestatte.

P. Wagner (1) hat eine Modification des Knop'schen Azotometers (2) und der damit ausgeführten *Stickstoffbestimmung* angegeben. Statt des zur Aufnahme der zu zersetzenden Ammoniakflüssigkeit dienenden Gefäfses mit aufgeschliffener Glasplatte, oder statt eines Gefäfses mit verticaler Scheidewand wendet Er einen kleinen, 20 cbcm fassenden, 7·5 cm hohen, mit einem Ausgufs versehenen Glascylinder an, welcher in die Mitte des Zersetzungsgefäfses gestellt und mit Gyps festgegossen wird. Die in der Wärme getrocknete Gypsoberfläche wird noch mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen. In diesen festgegossenen Cylinder wird die zu zersetzende Flüssigkeit, in den äufseren weiteren Raum des Zersetzungsgefäfses das unterbromigs. Natron gebracht. Dieses Zersetzungsgefäfs ist mittelst eines Glashahnes und eines dickwandigen Kautschukschlauchs mit den zum Messen des Stickstoffs bestimmten communicirenden Röhren, die in einem weiten, vollständig mit Wasser gefüllten Cylinder sich befinden und von denen eine in wirkliche cbcm eingetheilt ist, verbunden. Die übrige Anordnung ist der von Knop angegebenen entsprechend. Die Röhren und das als Reservoir dienende Gefäfs enthalten Wasser, welches mit einer Anilinfarbe schwach gefärbt ist. Das Zersetzungsgefäfs ist noch, damit es unter Wasser feststehe, mit einigen Stückchen Blei beschwert, die man, bevor der kleine Cylinder eingegypst wird, auf den Boden legt. Diese Anordnung des Zersetzungs-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 383. — (2) Jahresber. f. 1860, 631.

gefäfses macht die Operationen des Schüttelns, Eingiefsens und Reinigens aufserordentlich bequem und gewährt noch den weiteren Vortheil, dafs eine successive Vermischung beider Flüssigkeiten geschehen kann, wodurch einer stürmischen Zersetzung des Ammoniaks vorgebeugt wird. In Betreff der Menge des anzuwendenden unterbromigsauren Natrons (100 g Aetznatron, 1250 cbcm Wasser und 25 cbcm Brom) findet Er, wie schon Dietrich (1), dafs 50 cbcm vollkommen genügend sind, auch bestätigt Er die von Demselben für die Absorption des Stickstoffs aufgestellte Tabelle.

J. Macagno (2) führt eine volumetrische Bestimmung der *Phosphorsäure* in der Weise aus, dafs Er dieselbe als phosphormolybdäns. Ammoniak fällt, die Molybdänsäure darin durch Zink und Schwefelsäure zu Molybdänoxyd Mo_2O_3 reducirt und dieses wieder nach Entfernung des Zinks mit titrirter Chamäleonlösung oxydirt.

F. Jean (3) verfährt bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* bei Gegenwart von Kalk, Eisen, Thonerde u. s. w. in der Weise, dafs Er das zu untersuchende Phosphat in starker Salpetersäure löst, die filtrirte Lösung mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt, den entstandenen Niederschlag wieder in Citronsäure löst und die Phosphorsäure mit essigs. Uran fällt (4). Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag, welcher ausgewaschen, getrocknet und geglüht 20·04 Proc. Phosphorsäure enthält. Die Gegenwart von Kalk, Eisen u. s. w. soll auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einflufs sein.

Ch. U. Shepard (5) bestimmt die *Phosphorsäure in Phosphaten* durch Uebergiefsen von 1·5 bis 2 g des feingepulverten Minerals mit Wasser und Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, Wiederverdampfen zur Trockne und Lösen in verdünnter erwärmter Salpetersäure; die salpeters. Lösung wird in zwei Theile

(1) Jahresber. f. 1866, 760. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 567. — (3) Compt. rend. 78, 1305. — (4) Vgl. Joulie, Jahresber. f. 1873, 922. — (5) Am. Chemist 5, 18.

getheilt und in der einen Hälfte die Phosphorsäure durch molybdäns. Ammoniak in der bekannten Weise ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung so lange mit Salzsäure versetzt, als der entstehende Niederschlag bei lebhaftem Umrühren noch verschwindet und hierauf die Phosphorsäure mit Magnesiumchloridmischung gefällt.

J. Kolb (1) macht in einer Bemerkung über die Bestimmung der *löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten* auf die bekannte Thatsache aufmerksam, daſs die Menge und Temperatur des Wassers, sowie die Zeitdauer der Einwirkung desselben auf das Superphosphat von wesentlichem Einfluſs auf die Quantität der ausgezogenen löslichen Phosphorsäure sei. Er schlägt vor, um die Einwirkung der freien Phosphorsäure auf den vorhandenen 3-basisch-phosphors. Kalk zu verhindern, die Probe gleich anfangs mit einer hinreichenden Quantität Wasser zu versetzen und die Flüssigkeit so rasch wie möglich durch Decantiren und Filtriren zu trennen. In Beziehung auf die getrennte Bestimmung der freien Schwefelsäure, freien Phosphorsäure und des Monocalciumphosphats, zu welchem Zweck Joulie die Behandlung der Masse mit 80gradigem Alkohol vorgeschlagen hat, welche die freie Schwefelsäure und Phosphorsäure lösen, das Monocalciumphosphat dagegen ungelöst zurücklassen soll, bemerkt Er, daſs auf diese Weise die freie Schwefelsäure leicht ermittelt werden könne, für die Trennung der freien Phosphorsäure von dem Monocalciumphosphat aber die Thatsache berücksichtigt werden müsse, daſs das letztere durch die Behandlung mit Alkohol sich in Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure gemäſs der Gleichung :



$$2\,CaH_4P_2O_8 = CaHPO_4 + H_3PO_4$$

zerlege, so daſs, wenn man auf die Behandlung mit Alkohol eine genaue Bestimmung der im Superphosphat enthaltenen freien und als Monocalciumphosphat enthaltenen Phosphorsäure gründen

(1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 142.

wolle, diesem Umstand Rechnung getragen werden müsse. Bezeichnet

x die Menge der freien,
y die Menge Phosphorsäure als Monocalciumphosphat,
P die Gesammtmenge der durch Wasser ausziehbaren,
Q die Gesammtmenge der durch Alkohol ausziehbaren Phosphorsäure, so erhält man :

$$P = x + y; \qquad Q = x + \frac{y}{2}$$

und daraus

$$x = 2\,(Q - P); \qquad y = 2\,(P - Q).$$

Nach T. R. Ogilvie (1) kann die Bestimmung der *Phosphorsäure* als pyrophosphorsaure Magnesia nur in Verbindung mit der Molybdänsäuremethode ausgeführt werden, da ein Ueberschufs von Magnesiasalz, oxals. Ammoniak, Citronensäure, Eisenoxyd und Thonerde zu zahlreichen Irrthümern Veranlassung geben kann.

C. Schneider (2) bestätigt und empfiehlt die von Gilbert (3) angewandte Methode der Aufschliefsung zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngmitteln.

W. Heintz (4) wendet sich in einer Bemerkung gegen die in dem Aufsatz „Ueber die Methoden der *Phosphorsäurebestimmung*" von Abesser, Jani und Märcker (5) enthaltene unrichtige Auffassung Seiner (6) Mittheilung über das Verhalten der phosphors. Ammoniakmagnesia.

Sarrazin (7) kritisirt die in der Pharmacopoea germanica bei der Prüfung der *Phosphorsäure* sich vorfindende Angabe, „mit Schwefelwasserstoff gesättigt darf sie sich in einem verschlossenen Gefäfse nach längerer Zeit nicht trüben" und bemerkt, dafs dieselbe keine Rücksicht auf die unter Schwefelabscheidung erfolgende Zersetzung des Schwefelwasserstoffs genommen habe und dafs besonders in der concentrirten Säure

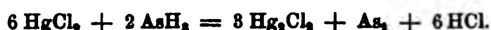
(1) Instit. 1874, 352. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 53. — (3) Jahresber. f. 1873, 921. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 14. — (5) Jahresber. f. 1873, 919. — (6) Jahresber. f. 1870, 963. — (7) Arch. Pharm. [3] 4, 441.

auch bei vollständiger Abwesenheit von Arsen stets eine Trübung eintrete.

C. Rammelsberg (1) empfiehlt zur *Bestimmung von Arsen*, die arsens. Ammoniakmagnesia nicht bei 100 bis 110° zu trocknen, weil dieselbe, wie schon Parnell (2) beobachtet hat, bei dieser Temperatur etwas Ammoniak verliert, sondern den getrockneten Niederschlag, wie zuerst Levol vorgeschlagen, unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln zu glühen, wobei von Arsen nichts reducirt wird. Auch die volumetrische Bestimmung des Arsens (der Arsensäure nach Reduction mit schwefliger Säure) nach dem Uebersättigen der sauren Lösung mit Kaliumdicarbonat, Zusatz von Stärkekleister und einer titrirten Jodlösung soll sehr brauchbar sein.

H. Hager (3) bespricht die von der Pharmacopöe vorgeschriebene Prüfung des *Schwefels und der Schwefelblumen auf Arsen* und bemerkt dazu, dafs das Arsen nur in seltenen Fällen als Schwefelarsen, wie es die Pharmacopöe voraussetzt, sondern als arsenige Säure enthalten sei, welch letztere bei der Digestion mit Ammoniak trotz der gleichzeitigen Anwesenheit von Schwefel nicht in Schwefelarsen übergeführt wird. Beim Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure braucht daher auch bei starkem Arsengehalt keine Fällung oder Trübung zu entstehen.

Mayençon und Bergeret (4) benutzen zur Unterscheidung des *Arsens von Antimon*, wenn sie als Wasserstoffverbindungen im Marsh'schen Apparat entwickelt werden, die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Quecksilberchlorid :



$$6\,HgCl_2 + 2\,AsH_3 = 3\,Hg_2Cl_2 + As_2 + 6\,HCl.$$

Wird das Arsenwasserstoff haltende Gas auf ein mit Quecksilberchlorid getränktes Seidenpapier geleitet, so bildet sich anfangs ein citrongelber, später braungelber Fleck. Antimonwasser-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 544. — (2) Jahresber. f. 1870, 1007. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 346 aus Pharm. Centralhalle 15, 149. — (4) Compt. rend. 79, 118.

stoff dagegen giebt auf ein in gleicher Weise bereitetes Papier geleitet einen dunkelgrauen Fleck. Diese Reactionen sind so ausgesprochen charakteristisch, daſs sie nicht mit einander verwechselt werden können und so empfindlich, daſs bei einer Flüssigkeit, die nur $^1/_{120000}$ arsenige Säure enthielt, der citrongelbe Fleck nach 5 Minuten und bei einem Gehalt von $^1/_{70,000}$ in 1 Minute zum Vorschein kam. Sie haben mittelst dieser Methode Versuche über die Absorptionsfähigkeit von Arsen und Antimonpräparaten durch den thierischen Organismus und über die Zeitdauer der vollständigen Entfernung dieser Gifte aus dem Körper Versuche angestellt, auf welche hier verwiesen werden muſs.

A. Houzeau (1) hat die von Ihm (2) angegebene volumetrische Bestimmung des *Arsens* und *Antimons* ausführlich zusammengestellt.

C. Stewart (3) hebt in einer ausführlichen Abhandlung hervor, daſs bei der Analyse der *Thierkohle* es nicht genüge, den Feuchtigkeits-, Kohlenstoff- und Aschengehalt zu bestimmen, sondern daſs namentlich auch die Kenntniſs, ob eine solche organische Substanzen Steinkohle oder ausgebrauchte Thierkohle enthalte, von gröſstem Werthe sei. Er empfiehlt zu diesem Zwecke theils die mikroskopische, theils die chemische Prüfung und giebt für letztere folgende Reactionen an. Eine gute Thierkohle darf beim Erhitzen in einer trockenen Proberöhre keine brennbaren Dämpfe entwickeln; der wässerige Auszug darf in der Platinschale eingedampft und erhitzt sich nicht schwärzen; mit Schwefelsäure übergossen oder mit Kalilauge gekocht darf keine schwarze oder braune Lösung entstehen.

O. Vibrans (4) führt die Bestimmung der *Kohlensäure* mittelst titrirter Barytlösung in folgender Weise aus. In das Gefäſs, worin die kohlensäurehaltige Substanz zersetzt wird, paſst luftdicht ein 3-fach durchbohrter Kautschukkork; durch die

(1) Ann. chim. phys. [5] **1**, 374. — (2) Jahresber. f. 1872, 900. — (3) Chem. News **29**, 199. — (4) Arch. Pharm. [3] **5**, 419.

eine Durchbohrung geht eine als Trichter zum Eingiefsen der Säure dienende, unten ausgezogene und umgebogene Glasröhre, welche oben durch einen Quetschhahn verschlossen wird; durch die zweite Oeffnung ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, das mit einer concentrirtes Barytwasser enthaltenden Waschflasche in Verbindung steht; durch die dritte Oeffnung geht die Ableitungsröhre für das entwickelte Kohlensäuregas, an welcher der mit titrirter Barytlösuung gefüllte Absorptionsapparat, am besten ein Kugelapparat, angebracht ist. Eine Natronkalkröhre verbindet diesen mit einem Aspirator. Bei der Ausführung der Bestimmung wird, wenn der Apparat vollständig hergerichtet ist, das Carbonat durch Zusatz einer stärkeren Säure zersetzt und mittelst des Aspirators die entwickelte Kohlensäure sammt Luft langsam durch die titrirte Barytlösung hindurchgesaugt. Man läfst einige Zeit stehen, um das Krystallinischwerden des Baryumcarbonats herbeizuführen, entleert die Kugelröhren unter Abschlufs der Luft, spült mit ausgekochtem Wasser nach und titrirt den unveränderten Baryt mit Oxalsäurelösung zurück.

E. Nicholson (1) hat den von Scheibler angegebenen Apparat zur volumetrischen Bestimmung der *Kohlensäure* dadurch vereinfacht, dafs er die Kautschukblase wegläfst und das Gleichgewicht der Wassersäulen durch Heben oder Senken eines Glascylinders, der durch einen langen Kautschukschlauch mit der Mefsröhre verbunden ist, herstellt.

G. Krause (2) bespricht das in den chemischen Fabriken Stafsfurts angewandte Verfahren der *Kaliumbestimmung* und macht auf einige Vorsichtsmafsregeln aufmerksam, die man bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid zu beobachten habe. Zunächst seien ammoniakalische Dämpfe zu vermeiden, ferner müsse der Zusatz des Platinchlorids ein mehr als genügender sein, indem neben dem Chlorkalium alle vorhandenen Salze in Platinchloriddoppelverbindungen übergeführt werden

(1) Chem. News **29**, 245. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 407.

müssen; eine vorhergehende Trennung der Kalk- und Magnesiasalze sei dagegen nicht nothwendig. Enthalten die Salze eine gröſsere Menge Schwefelsäure, so sei dieselbe vorher durch Chlorbaryum zu entfernen. Schlieſslich bespricht Er noch die bei der Fällung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags zu beobachtenden Kunstgriffe, sowie ein Verfahren zur Wiedergewinnung des *Platins aus Rückständen* und zur Darstellung von reinem Platinchlorid.

F. Stolba (1) empfiehlt zur raschen Bestimmung der *Alkalien im Brunnen- oder Fluſswasser*, ein bedeutendes Wasserquantum zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Kieselfluſssäure und starkem Weingeist zu behandeln und die gebildeten Kieselfluoralkalien zu sammeln und auszuwaschen. Man löst dann auf dem Filter in siedendem Wasser und verwendet einen gemessenen Theil zur Titrirung mittelst Natronlauge, den Rest verdampft man zur Bestimmung des Kaliums mit saurer Platinchloridlösung. Aus der durch Titrirung ermittelten Menge Kieselfluſssäure und der erhaltenen Menge Kaliumplatinchlorid werden Kali und Natron berechnet.

A. Mebus (2) bestimmt in einem Gemenge von *neutralem* und *saurem kohlens. Alkali* die beiden Bestandtheile in folgender Weise. Man wägt zwei gleiche Quantitäten des Gemisches ab, und titrirt in der einen das Gesammtalkali. Die Lösung des anderen Theils versetzt man mit einer dem gefundenen Titer entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge, fällt mit Chlorbaryum, filtrirt einen aliquoten Theil der Flüssigkeit ab und titrirt darin das Alkali. Das Bicarbonat und der demselben äquivalente Theil des zugesetzten caustischen Natrons, sowie das ursprüngliche Monocarbonat zersetzen sich mit Chlorbaryum zu kohlens. Baryt und Chlornatrium, nur das dem Monocarbonat entsprechende caustische Natron ist im Filtrat direct titrirbar.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 79. — (2) Dingl. pol. J. 213, 66.

Ed. Nicholson (1) führt Versuche an, wonach die *Ueberführung der schwefels. Alkalien in Chlormetalle* nach der Rose'schen Methode (2) durch Glühen mit Chlorammonium höchst unvollkommen gelingen soll. — Fr. C. Phillips (3) hat in in Folge dessen durch zahlreiche Versuche, wobei namentlich Rücksicht auf die Temperatur genommen wurde, den Grund dieser widersprechenden Angaben zu ermitteln gesucht. Er findet, dafs bei möglichst niederer Temperatur der Salmiak verdampft, ohne auf das Alkalisulfat zu wirken, dafs bei beginnender Rothglühhitze nach 14 bis 16 maligem Glühen die vollständige Umwandlung in Chlormetall bis auf geringe Spuren vollzogen wird, und dafs diese Reaction bedeutend rascher bei heller Rothgluth erfolgt, dann aber wegen der Flüchtigkeit des Alkalichlorids mit Verlust verbunden ist.

F. Maxwell-Lyte (4) und W. Wallace (5) geben Coëfficienten an, durch deren Gebrauch die Berechnung indirecter Analysen von gemengten *Kalium- und Natriumsalzen* u. s. w. sehr erleichtert wird.

W. Tate (6), R. J. Tinniswood (7) und W. Simmonds (8) geben einfache Methoden an, welche sich zur Bestimmung der Bestandtheile des *rohen Natriumsulfats* in der Technik eignen und machen darauf aufmerksam, dafs je nach der Methode verschiedene Resultate mit einer und derselben Probe erhalten werden können.

P. Truchot (9) bedient sich zur quantitativen Bestimmung von *Lithium* des Spectralapparats, indem Er die Intensität und Dauer der Lithionlinie vergleicht, welche gleiche Quantitäten der zu untersuchenden und Normallithionlösungen von bestimmtem Gehalt hervorbringen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 54 aus Chem. News **26**, 147. — (2) Jahresber. f. 1852, 714. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 149. — (4) Chem. News **29**, 159. — (5) Chem. News **29**, 195. — (6) Chem. News **29**, 144 u. 216. — (7) Chem. News **29**, 164 u. 205. — (8) Chem. News **29**, 185 u. 239. — (9) Compt. rend. **78**, 1022; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 314.

R. Godeffroy (1) empfiehlt das *Antimonchlorür als Reagens auf Cäsiumverbindungen.* Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Cäsiumsalzes mit Antimonchlorür und Salzsäure, so entsteht augenblicklich ein weifser Niederschlag, der mit Salzsäure gewaschen, in salzsäurehaltigem Wasser aber vollkommen gelöst werden kann. Man hat darauf zu achten, dafs die Flüssigkeit stark sauer ist, da sich sonst kein Niederschlag bildet. Die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser giebt beim Eindampfen hexagonale Krystalle, welche nach der Formel $SbCl_3 . CsCl$ zusammengesetzt sind.

Fr. Frerichs (2) hat das von Kämmerer (3) zur qualitativen Erkennung des Baryums neben Strontium und Calcium vorgeschlagene Verfahren, die löslichen Salze dieser Metalle mit neutralem Kaliumchromat zu fällen, auch zur *quantitativen Trennung des Baryums vom Strontium, Calcium und Magnesium* angewandt und gute Resultate erhalten. Das Gemisch der neutralen Salze wird mit essigs. Natron und Essigsäure versetzt und so viel einer neutralen Kaliumchromatlösung hinzugefügt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb erscheint. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft und bei 110° getrocknet und gewogen. In der vom Baryumchromat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Strontium durch überschüssiges Ammoniak und kohlens. Ammoniak gefällt und als Strontiumcarbonat bestimmt. In analoger Weise läfst sich auch das Calcium vom Baryum trennen.

E. Sonstadt (4) beschreibt eine neue Trennungsmethode des *Calciums vom Magnesium*, welche darauf beruht, dafs das Calciumjodat in einer concentrirten Kaliumjodatlösung nicht merkbar löslich ist, während die Magnesiasalze unter diesen Umständen nicht gefällt werden, und welche namentlich auch noch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 170 aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **12**, 161. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 800; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 315. — (3) Jahresber. f. 1873, 933. — (4) Chem. News **29**, 209.

den Vorzug besitzt, dafs für die nachherige Fällung der Magnesia durch phosphors. Natronammoniak die Gegenwart des vorhandenen Kaliumjodats nicht hinderlich ist, im Gegentheil das gebildete Ammoniummagnesiumphosphat in der kaliumjodathaltenden Flüssigkeit sogar weniger löslich ist, als in verdünntem Ammoniak. Er hält diese Trennungsmethode für viel vollständiger als die gewöhnliche mit oxals. Ammoniak, da bei letzterer nicht nur ein kleiner Theil der Magnesia mit dem Kalkniederschlag gefällt wird, sondern auch die Anwesenheit der Magnesiasalze eine vollständige Fällung des Kalks als Calciumoxalat verhindert.

H. Marié-Davy (1) empfiehlt zur Bestimmung des *Kalks im Wasser*, denselben mit überschüssiger titrirter Ammoniumoxalatlösung zu fällen und den Ueberschufs der Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurückzutitriren, ein Verfahren, das schon früher Kraut (2) angegeben hat.

E. Biltz (3) verwirft die in der Pharm. germ. angegebene Methode, zur Prüfung der *schwefels. Magnesia* auf einen Alkaligehalt das Bittersalz mit der 3fachen Menge Baryumcarbonat und der nöthigen Menge Wasser zu kochen, als ungenau, indem das gebildete basische Magnesiumcarbonat noch so löslich in Wasser sei, um eine alkalische Reaction selbst bei vollkommener Abwesenheit von Alkalisulfat zu bewirken. Er empfiehlt dagegen zu diesem Zweck, das Bittersalz mit Aetzkalk und verdünntem Weingeist zu behandeln, worin die Magnesia unlöslich, das Alkalihydrat aber löslich ist. Durch das Auftreten einer alkalischen Reaction in dem alkoholischen Filtrat läfst sich dann die Anwesenheit von Alkalisulfat constatiren.

E. Reichardt (4) bestätigt die von Jehn (5) gemachte Beobachtung, dafs der in Alaunlösung durch Borax erzeugte Niederschlag nach vollständigem Auswaschen aus reinem Thon-

(1) Compt. rend. **78**, 978; Zeitschr. anal. Chem 1874, 315. — (2) Jahresber. f. 1856, 741. — (3) Arch. Pharm. [3] **4**, 46. — (4) Arch. Pharm. [3] **5**, 125. — (5) Dieser Bericht S. 264.

erdehydrat besteht, eine Thatsache, die sich zu einer *Bestimmung der Thonerde* verwenden läfst.

Th. Schlösing (1) beschreibt eine genauere Bestimmungsmethode des *Thons im Ackerboden*, welche wesentlich auf der verschieden grofsen Fähigkeit desselben, in reinem und in angesäuertem Wasser suspendirt zu bleiben, beruht.

R. W. Emerson-Macivor (2) empfiehlt als neu die bekannte Methode, um *Thonerde neben Eisen* zu bestimmen den geglühten und gewogenen Niederschlag der beiden Oxyde in Schwefelsäure unter Zusatz von Zink zu lösen und das gebildete Eisenoxydulsalz mit Chamäleonlösung zu titriren.

In ähnlicher Weise verfährt Er (3) auch bei der Bestimmung des *Eisens in Eisenerzen*, wie Hämatit u. s. w., welche in verdünnter Schwefelsäure nur wenig löslich sind, in Berührung mit metallischem Zink aber leicht als Eisenoxydulsalz gelöst werden.

Ad. Kopp (4) schlägt vor, bei der Reduction eines Eisenoxydsalzes mittelst Zink der Lösung einige Tropfen Zinnchlorür zuzusetzen, wodurch die Reduction sehr erleichtert wird.

T. T. Morrell (5) benutzt die Abscheidung von Jod durch Eisenchlorid und die tiefgefärbte Lösung des ersteren in Jodkalium zu einer einfachen *colorimetrischen Bestimmung des Eisens* in Eisenerzen.

Th. Carnelley (6) bestimmt das *Eisen im Brunnenwasser* colorimetrisch dadurch, dafs Er ein abgemessenes Volumen desselben nach der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure mit einer bestimmten Menge Ferrocyankaliumlösung versetzt und die entstehende blaue Lösung mit einer andern vergleicht, welche durch Zusatz einer titrirten Eisenlösung zu derselben Menge Ferrocyankalium in einem entsprechend grofsen Volumen destillirtem Wasser auf den gleichen Farbenton gebracht wurde.

(1) Compt. rend. **78**, 1276. — (2) Chem. News **29**, 199; Bemerk. dazu ebendas. 216 u. 239. — (3) Chem. News **29**, 246. — (4) Monit. scientif. [3] **4**, 820. — (5) Am. Chemist **4**, 287. — (6) Chem. News **30**, 257.

W. Early (1) bestimmt das *Eisenoxydul* in unlöslichen Silicaten durch Aufschliefsen derselben mit Fluorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure und darauffolgender Titration mit Kaliumpermanganat- oder -bichromatlösung. Er hält diese Methode der Aufschliefsung für viel richtiger als die gewöhnliche durch Schmelzen mit kohlens. Kalinatron, da bei letzterer leichter eine Oxydation des Eisens eintreten kann und bei Gegenwart von Mangan sich mangans. Kali bildet, welches beim nachherigen Behandeln mit Säure oxydirend auf das Eisenoxydulsalz einwirken wird. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs die gewöhnliche Fluorwasserstoffsäure stets schweflige Säure enthält, welche man vorher durch Zusatz von etwas Chamäleonlösung entfernen mufs.

C. Jehn (2) macht darauf aufmerksam, dafs die käufliche Flufssäure häufig arsenige Säure enthält, welche, wenn nach dem Aufschliefsen von eisenhaltenden Silicaten das *Eisenoxydul* titrimetrisch bestimmt werden soll, den Gehalt an solchem zu hoch finden läfst.

W. F. K. Stock und W. Ed. Jack (3) haben bei der Analyse eines *Thoneisensteins*, der viel organische Substanz und Schwefeleisen enthielt, gefunden, dafs nach der gewöhnlichen Methode, Lösen des Erzes in Salzsäure, Reduction des Eisenchlorids mit Zinnchlorür und Titration mit Kaliumbichromat, viel zu hohe Resultate erhalten werden. Sie erklären die Reproduction von Eisenoxydulsalz theils durch die Annahme, das Schwefeleisen werde durch den atmosphärischen Sauerstoff in Eisenoxydulsulfat und schweflige Säure übergeführt, theils dadurch, dafs in Folge der gebildeten schwefligen Säure ein Theil des Eisenchlorids aufs Neue zu Oxydulsalz reducirt werde. — A. Esilmann (4) ist mit dieser Erklärung nicht einverstanden. Er hält es für wahrscheinlicher, dafs das in leicht zersetzbarer Form enthaltene Schwefeleisen unter Abscheidung von Schwefel direct

(1) Chem. News **30**, 169. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 176. — (3) Chem. News **30**, 221. — (4) Chem. News **30**, 243.

reducirend auf das Eisenchlorid einwirke und dafs, wenn nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure der unlösliche Rückstand durch Filtriren entfernt werde, eine Rückbildung von Eisenoxydul nicht eintreten werde. Zur Bestimmung des Gesammteisens hält Er die Aufschliefsung mit Kaliumbisulfat für zweckmäfsiger, als das Schmelzen mit kohlens. Natronkali; auch glaubt Er dem Schwefelammonium als Reductionsmittel den Vorzug vor dem Zinnchlorür geben zu müssen.

J. Parry (1) hat bei der Bestimmung des *Phosphors im Eisen* durch Ausfällung der Phosphorsäure mit molybdäns. Ammoniak gefunden, dafs die Fällung der Phosphorsäure nicht allein verhindert wird, wenn die Lösung nicht genügend salpetersauer ist, sondern dafs auch ein zu grofser Ueberschufs an freier Säure dieselbe verzögert. Er fällt daher zuerst das Eisen durch Ammoniak vollständig aus und setzt dann so viel Salpetersäure hinzu, bis der Niederschlag gerade wieder gelöst ist. Sollte dabei auf Zusatz von molybdäns. Ammoniak der gelbe krystallinische Niederschlag nicht eintreten, so wird das geschehen, wenn durch tropfenweises Zusetzen von Salpetersäure die richtige Säuremenge hinzugebracht worden ist. Die Anwesenheit von Kalk, Magnesia, Thonerde, sowie von Kieselsäure beeinträchtigen die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht.

J. Parry (2) führt eine genaue *Kohlenstoffbestimmung im Roheisen* in der Weise aus, dafs Er das Metall mit Kupfervitriollösung digerirt und den getrockneten, aus Kupfer und Kohlenstoff bestehenden Rückstand mit Kupferoxyd verbrennt, das entstehende Gas aber statt in den Kaliapparat zu leiten mittelst der Sprengel'schen Luftpumpe in einem graduirten Glascylinder auffängt und unter Berücksichtigung der Correctionen für Druck, Temperatur und Feuchtigkeit mifst.

E. R. Taylor (3) beschreibt einige Verbesserungen, welche Er an der Eggertz'schen colorimetrischen Methode (4) zur

(1) Am. Chemist 4, 257. — (2) Am. Chemist 4, 257. — (3) Chem. News 29, 148. — (4) Jahresber. f. 1863, 690.

Bestimmung des *gebundenen Kohlenstoffs im Stahl* angebracht hat und welche hauptsächlich in der Anwendung einer eigenthümlich construirten Wage, die das Abwiegen einer bestimmten Menge Stahlspähne erleichtert, bestehen.

Ch. H. Piesse (1) hat die Eggertz'sche Bestimmung des *Siliciums und Graphits im Gufseisen* in der Weise modificirt, dafs Er das gepulverte Gufseisen in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), zuletzt unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure löst und zur Trockene verdampft, hierauf wieder in Salzsäure löst und den zurückbleibenden Graphit und die Kieselsäure durch ein gewogenes Filter filtrirt, gut auswäscht und bis zum constanten Gewicht bei 100° trocknet. Wird dann das Filter und der Graphit in einem gewogenen Tiegel verbrannt, so läfst sich aus diesen beiden Gewichten unter Berücksichtigung, dafs die bei 100° getrocknete Kieselsäure 6 Proc. Wasser enthält, die Menge des Kohlenstoffs und des Siliciums berechnen. Zur Bestimmung des *Mangans und Calciums* wird das Filtrat von dem Kieselsäure- und Graphitniederschlag, nachdem durch Zusatz von etwas chlors. Kali das Eisen vollständig in Oxydsalz übergeführt wurde, nahezu mit kohlens. Natron neutralisirt und mit einer concentrirten Lösung von essigs. Natron versetzt, hierauf zum Kochen erhitzt, noch heifs von dem ausgeschiedenen basischen Eisenacetat abfiltrirt und im Filtrat das *Mangan* durch Ammoniak und einige Tropfen Brom ausgefällt. In der von dem Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit kann dann nach dem Eindampfen das Calcium, welches ein nie fehlender Bestandtheil des Gufseisens sein soll, durch Ammoniak und oxals. Ammoniak ausgefällt werden.

A. H. Allen (2) hält diese Bestimmung des *Siliciums und Graphits im Roheisen* für umständlich und ungenau, da es kaum zulässig sein dürfte anzunehmen, dafs das bei 100° getrocknete Kieselsäurehydrat immer 6 Proc. Wasser enthalte, und da ferner, wenn das Eisen viel gebundenen Kohlenstoff enthalte,

(1) Chem. News **29**, 57 u. 110. — (2) Chem. News **29**, 91 u. 120.

leicht die Gefahr vorhanden sei, daſs bei dem Graphit und der Kieselsäure unlösliche Kohlenstoffverbindungen zurückbleiben, welche als Graphit in Rechnung kommen und dadurch den Gehalt an letzterem erhöhen. Er schlägt daher vor, das Eisen in Salzsäure von 1·11 spec. Gew. zu lösen, mit heiſsem Wasser zu verdünnen, von dem zurückbleibenden Kieselsäurehydrat und Graphit abzufiltriren und den Rückstand mit caustischem Kali zu behandeln, wobei der Graphit zurückbleibt, der dann durch Kochen mit etwas Königswasser von jeder Spur Eisen befreit, als solcher gewogen oder durch Verbrennen aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden kann. Die alkalische Kieselsäure haltende Lösung wird wieder der sauren Eisenlösung hinzugefügt, das Ganze zur Trockene verdampft u. s. w. und aus der so erhaltenen Kieselsäure der Siliciumgehalt berechnet. In Betreff der Bestimmung des *Schwefels* nach Piesse's (1) Methode macht Er darauf aufmerksam, daſs der schwefelsaure Baryt erst nach 24- bis 36-stündigem Stehen vollkommen ausgefällt wird, sowie daſs es sich empfehle, die stark saure Lösung vorher nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, was jedoch Piesse (2) auf Grund zahlreicher Versuche für nicht so wesentlich hält.

A. Willis (3) bemerkt zu der Piesse'schen Bestimmung des *Mangans*, daſs der Niederschlag von basisch-essigs. Eisen leicht etwas Mangan einschlieſse, und daher bei sehr genauen Bestimmungen wieder gelöst und aufs Neue gefällt werden müsse, und daſs durch Zusatz einer gröſseren Menge Brom und Ammoniak die Ausfällung des Mangans beschleunigt werde.

J. Parry (4) hat die Fresenius-Will'sche Methode der Braunsteinprüfung zur Bestimmung des *Mangans im Spiegeleisen* angewandt. 0·5 g Eisen werden in Salpetersäure gelöſst und in einem kleinen birnförmigen Kolben zur Trockne verdampft und schlieſslich 10 Minuten lang zur Rothgluth erhitzt. Wenn der Kolben und sein Inhalt erkaltet ist, werden Natriumoxalat

(1) Jahresber. f. 1873, 909. — (2) Chem. News **29**, 112. — (3) Chem. News **29**, 150. — (4) Chem. News **29**, 86.

und Salzsäure hinzugefügt und der Kolben rasch mit einem Apparat in Verbindung gesetzt, welcher das Auffangen und Messen der entwickelten Kohlensäure gestattet, und der im Princip mit dem Scheibler'schen Kohlensäurebestimmungsapparat (1) übereinstimmt und nur durch gröfsere Einfachheit sich auszeichnet. Da das Mangan bei diesem Verfahren nach Ihm als Mn_2O_3 erhalten wird, so sind für 88 Gew.-Th. entwickelter Kohlensäure 110 Gew.-Th. metallisches Mangan in Rechnung zu bringen.

T. T. Morrell (2) bestimmt kleine Mengen *Mangan* in der Weise colorimetrisch, dafs Er in dem manganhaltenden ammoniakalischen Filtrat dasselbe durch Brom ausfällt, hierauf nach dem Erkalten etwas festes Jodkalium und wenn dieses gelöst einige Tropfen starker Salzsäure zusetzt. Die so entstehende gefärbte Jodlösung wird dann in einem passenden Colorimeter mit einer Normaljodlösung verglichen.

M. Koppmayer (3) hat die von Brunner (4) angegebene colorimetrische Bestimmung des Mangans im Eisen geprüft und dieselbe als völlig unbrauchbar gefunden.

C. Fahlberg (5) berichtet über eine neue Methode der *mafsanalytischen Bestimmung des Zinks*, welche darauf beruht, dafs Zinklösung durch Ferrocyankalium in salzsaurer Lösung vollständig ausgefällt und der durch einige Tropfen entstandene Ueberschufs der Normallösung leicht durch eine Uransalzlösung angezeigt wird. Die Gegenwart von Mangan und Thonerde ist ohne Einflufs auf diese Methode, da Ferrocyanmangan löslich ist und Thonerdelösung von Ferrocyankalium gar nicht zersetzt wird. Nur die Gegenwart von Kobalt und Nickel wirkt schädlich, da diese beiden Metalle gleichfalls unlösliche Ferrocyanide bilden. Gewöhnlich ist jedoch die Menge derselben in den Zinkerzen so gering, dafs sie bei der Bestimmung vernachlässigt werden dürfen. Die zur Titrirung anzuwendende Ferrocyan-

(1) Jahresber. f. 1860, 615. — (2) Am. Chemist 5, 213. — (3) Dingl. pol. J. 211, 188. — (4) Jahresber. f. 1873, 936. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 379.

kaliumlösung wird gewöhnlich so eingestellt, dafs 1 cbcm 0·01 g Zink fällt. Zur Titerstellung verwendet man reines destillirtes Zink, das man in Salzsäure löst, dann noch das Fünffache vom Gewicht des Zinks an Chlorammonium zusetzt, um möglichst feine Flocken zu erhalten, die sich ohne Ferrocyankalium einzuschliefsen schnell zu Boden setzen. Die Titration erfolgt aus einer in $^1/_{10}$ cbcm eingetheilten Bürette in ähnlicher Weise, wie die Phosphorsäuretitrirung mittelst Uranlösung, d. h. man prüft nach jedem Zusatz von Ferrocyankalium, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Uranlösung zusammengebracht einen braunen Fleck erzeugt. Zur Bestimmung des Zinks in Erzen schliefst man dieselben mit Königswasser auf, fällt mit Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle, oxydirt im Filtrat das Eisenoxydul und fällt dasselbe durch überschüssiges Ammoniak als Oxydhydrat, wobei fast sämmtliches Zink in Lösung übergeht; sollten sich Spuren von Zink beim Eisen finden, so löst man noch einmal in Salzsäure und fällt wieder mit Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung neutralisirt man mit Salzsäure, setzt noch weitere 10 bis 15 cbcm freie Säure von 1·12 spec. Gew. hinzu und titrirt mit der Ferrocyankaliumlösung, unbekümmert, ob noch Mangan zugegen ist.

O. Follenius (1) theilt ausführliche Beobachtungen über die Eigenschaften des *Cadmiums* und seiner Verbindungen, sowie über die quantitative Bestimmung desselben mit. Cadmiumverbindungen mit flüchtigen Säuren werden am besten als *schwefels. Cadmium* bestimmt. Man dampft die reine Cadmiumlösung in einer Platinschale, zunächst auf dem Wasserbade, später zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure auf dem Sandbade ein. Die trocken scheinende Masse, welche gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure einschliefst, wird noch so lange über freiem Feuer erhitzt, bis eben keine weifsen Dämpfe mehr entweichen, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Das gewogene Sulfat wird nochmals mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure be-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 272.

feuchtet, diese wie oben angegeben, wieder verjagt und aufs Neue möglichst rasch gewogen. Sollte das Cadmiumsalz durch Chlorammonium verunreinigt sein, so mufs dieses durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat verwandelt und schliefslich weggeglüht werden, um den nachtheiligen Einflufs, den Chlorammonium durch Bildung und Verflüchtigung von Chlorcadmium auf diese Bestimmung ausüben würde, zu verhindern. In *Cadmiumoxyd* lassen sich leicht durch blofses Glühen das Cadmiumnitrat sowie die durch Fällung mit freiem Alkali und Alkalicarbonat entstehenden Niederschläge von Cadmiumoxydhydrat und -carbonat überführen und als solches bestimmen. Man hat dabei auf die leichte Reducirbarkeit zu Metall und die Flüchtigkeit des letzteren, sowie auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dafs das Cadmiumoxyd durch Erhitzen mit Chloralkalien und Alkalisulfaten in freies Alkali und entsprechende Cadmiumverbindungen verwandelt wird, was bei der Fällung von Cadmiumsulfat oder -chlorid durch Alkalien in Betracht kommt, da dem Niederschlag stets variable Mengen von Alkalisalz anhaften, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. Man mufs in diesem Fall das Cadmiumoxydhydrat stark glühen und das gebildete Cadmiumoxyd mit Wasser ausziehen, und diese Operationen so oft wiederholen, bis kein Alkalisalz mehr in Lösung geht. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Cadmiumoxyds durch organische Substanzen darf man auch bei der Filtration dieser Niederschläge keine Papierfilter in Anwendung bringen, sondern man mufs sich der Asbestfilter bedienen, welche zugleich das Filtriren, Auswaschen, Trocknen u. s. w. bedeutend erleichtern, und auch das Glühen des Niederschlags in einem Luftstrom vorzunehmen gestatten, wodurch eine Reduction durch Flammengase ausgeschlossen wird. Was die Fällung als *Cadmiumoxydhydrat* selbst anbelangt, so hat man darauf zu achten, dafs Zuckerlösung warm wie kalt, Weinsteinsäure nur in der Kälte die Ausscheidung verhindert, Citronensäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoësäure dagegen die Fällung durch Alkalien nicht im geringsten beeinträchtigen. In Wasser, in den fixen Alkalien und ihren Salzen ist der Niederschlag un-

löslich, Ammoniak und Ammonsalze aber lösen ihn auf. Das durch kohlensaures Alkali gefällte *Cadmiumcarbonat* (kohlensaures Ammoniak fällt das Cadmium nicht vollkommen aus) ist im Ueberschufs des Fällungsmittels vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in allen Ammonsalzen, am besten in Chlorammonium auf, fixe Alkalien lösen ihn spurenweise, flüchtige organische Säuren nehmen geringe Mengen des Niederschlags auf, Zuckerlösung verhindert die Fällung beträchtlich. Aus heifser kochender Lösung gefällt hat der Niederschlag eine feinkörnige Structur, so dafs er sich zum gröfsten Theil leicht absetzt, in geringer Menge in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, welche sich auch bei langem Stehen nicht klärt und auch nicht klar filtrirt werden kann. Der in der Kälte gefällte Niederschlag ist viel voluminöser, setzt sich aber leicht und vollständig ab, hält jedoch wie das Oxydhydrat bei Anwendung von salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung Alkalisalze zurück, die durch Waschen nicht entfernt werden können. Durch Glühen, besonders in einem Luftstrom, wird er leicht in Cadmiumoxyd verwandelt. Ueber die Fällung des Cadmiums als *Schwefelcadmium* macht Er (1) folgende Angaben: Der aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag enthält stets Chlorcadmium beigemengt, welches sich weder durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak entfernen, noch durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelmetall überführen läfst. Es bleibt daher bei der Bestimmung als Schwefelcadmium nichts übrig, als das gewogene, chlorcadmiumhaltende Sulfid durch Glühen im Luftstrom von demselben zu befreien, den Rückstand nochmals im Schwefelwasserstoffstrom zu glühen, um gebildetes Cadmiumsulfat zu reduciren, wieder zu wägen und aus dem Gewichtsverlust das dem Chlorcadmium entsprechende Schwefelcadmium zu berechnen. Einfacher wird die Sache bei der Fällung einer schwefelsauren Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff; wenn auch hier dem Niederschlag nicht zu entfernendes Sulfat beigemengt

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 411.

ist, so kann dasselbe leicht durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom in Sulfid übergeführt werden. Das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen geschieht auch hier wieder in den für diese Bestimmungen allein anwendbaren Asbestfiltern. Da in Folge der Schwerlöslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelsäure eine verhältnifsmäfsig grofse Menge (20 bis 30 Proc.) zugegen sein kann, so gelingt dadurch die Trennung des Cadmiums von den durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen, z. B. von Zink sehr leicht. In Salzsäure ist das Schwefelcadmium beträchtlich löslicher. 14 Proc. kalte und 5 Proc. warme Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 bilden die Grenze für die vollständige Ausfällung des Schwefelcadmiums. Das Cadmium wird ferner aus seinen Lösungen durch Schwefelalkalien vollständig, durch unterschwefligs. Natron nur aus neutraler Lösung und mit viel Schwefel vermengt ausgefällt.

W. Hampe (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung „Beiträge zur Metallurgie des *Kupfers*“ die darin enthaltenen fremden Beimengungen, sowie ihre Verbindungsform festzustellen gesucht. Zur quantitativen Bestimmung der im Raffinadkupfer enthaltenen fremden Metalle sind wegen der in Angriff zu nehmenden grofsen Probequantitäten die gewöhnlichen Fällungsmittel des Kupfers nicht zu gebrauchen, dagegen gewährt die elektrolytische Fällung des Kupfers vollständige Hülfe, da man auf diese Weise der Kupferbestimmung nicht nur die Schärfe von Atomgewichtsbestimmungen zu geben vermag, sondern auch die fremden Metalle sich ohne allen Verlust in der elektrolysirten Flüssigkeit ansammeln. Die Anwendung von Kupferfeilspähnen zur Analyse ist unzweckmäfsig, einmal weil dieselben stets von der Feile abgebrochene Eisentheilchen enthalten, und dann weil ihnen immer einige Hundertel Procent fettiger Stoffe anhaften, die nur umständlich zu entfernen sind. In jeder Beziehung besser ist es, das Kupfer in blanken abgemeiselten Stücken ab-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 176 aus Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 22, 205.

zuwägen, von welchen zu jeder Probe etwa 25 g zu verwenden sind. Man löst dieselben in einem Gemische von etwa 200 cbcm Wasser und 175 bis 180 g Salpetersäure von 1·2 spec. Gew., bis keine Spur eines metallischen Rückstandes mehr sichtbar ist, versetzt die Lösung, gleichgültig, ob dieselbe wie bei manchen Kupfern einen Niederschlag suspendirt enthält, mit 25 cbcm chemisch reiner Schwefelsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ab und erhitzt noch im Luftbade so lange, bis der kleine Ueberschufs von freier Schwefelsäure sich vollständig verflüchtigt hat. Ist das geschehen und die Schale völlig erkaltet, so setzt man etwa 20 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. hinzu, läfst allmählich ca. 350 g Wasser einfliefsen, bis aller Kupfervitriol sich gelöst hat, und fällt hierauf das Silber durch eine genau zur Fällung erforderliche, vorher ermittelte Menge Salzsäure. Der aus Chlorsilber, Bleisulfat, Antimonsäure resp. antimonsauren Salzen bestehende Niederschlag wird durch ein möglichst kleines Filter abfiltrirt und die Kupferlösung nebst dem Waschwasser der Elektrolyse unterworfen, bis das Kupfer ausgefällt ist, was man daran erkennt, dafs die Flüssigkeit farblos geworden ist, und sich auf der neu eingetauchten Fläche der Platinelektrode nur noch ein Hauch von metallischem Kupfer ansetzt. Ohne den Strom zu unterbrechen wird jetzt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgezogen und aus bereit stehenden Spritzflaschen in dem Mafse, als Flüssigkeit ausfliefst, Wasser nachgegossen, bis die Gasentwicklung am positiven Pol aufhört, ein Zeichen, dafs die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man unterbricht jetzt den Strom, spritzt den als negative Elektrode dienenden Platinconus mit dem daran haftenden Kupfer nochmals mit Wasser, dann über einem andern Gefäfs mit Alkohol ab und trocknet das Kupfer sogleich durch Hineinhalten in die heifse Luft einer erhitzten Platin- oder Silberschale, und wägt dasselbe. In ähnlicher Weise wird die den positiven Pol bildende Platinspirale, an welcher sich stets ein Anflug von Bleisuperoxyd befindet, abgespült und die etwa 4 Liter betragende Flüssigkeitsmenge in einem Kolben stark eingekocht und zuletzt in einer Porcellanschale auf einem Luftbad fast bis zur Trockne ver-

dampft. Den Rückstand erwärmt man mit conc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt von der aus den Glasgefäfsen stammenden geringen Menge Kieselsäure ab und behandelt das Filtrat mehrmals mit Schwefelwasserstoff, um eine vollständige Fällung des Arsens zu bewerkstelligen. Bevor man den Niederschlag filtrirt, wird das auf der Platinspirale abgeschiedene Bleisuperoxyd, nachdem man es in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure abgedampft hat, soweit verarbeitet, dafs es als Schwefelblei mit auf dasselbe Filter gebracht werden kann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Eisens, Nickels u. s. w. Inzwischen hat man auch das aus Chlorsilber, Bleisulfat, antimons. Salzen etc. bestehende Gemenge nach Zerstörung des Filters mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, wodurch eine vollständige Aufschliefsung der antimonsauren Salze erfolgt. Man läfst die Schmelze vollständig in Wasser zerfallen, filtrirt die heifse Lösung durch jenes Filter, welches die Schwefelwasserstofffällungen aus den übrigen Filtraten enthält, wäscht zunächst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, dann mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und bekommt so in das Filtrat alles Arsen Antimon, Zinn als Sulfosalze, während alles Blei, Silber, Wismuth und Kupfer als Schwefelmetall im Rückstand bleibt, deren Trennung und Bestimmung nach bekannten Methoden ausgeführt wird. Was die Bestimmung des Eisens, Kobalts, Nickels u. s. w. anbetrifft, so wird das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Salpetersäure oxydirt, das Eisenoxyd mit Ammoniak und aus der ammoniakalischen Lösung das Kobalt und Nickel electrolytisch ausgefällt. Schliefslich hat man noch darauf Rücksicht zu nehmen, dafs alles Wismuth, welches bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure in Lösung geht, durch den galvanischen Strom gleichzeitig mit dem Kupfer gefällt wird, was eine besondere Prüfung des electrolytisch ausgeschiedenen Kupfers nöthig macht. Man löst zu diesem Zweck das wismuthhaltige Kupfer in einer hinreichenden Menge Salpetersäure auf, versetzt mit grofsem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure und kocht, bis alle Salpetersäure entfernt ist und der Kolbeninhalt aus Chlormetallen besteht, verdampft hier-

auf im Wasserbade, giefst eine grofse Menge kochenden Wassers hinzu, wodurch alles Wismuth gemengt mit etwas basischem Kupfersalz ausgefällt wird, und bewerkstelligt die Trennung der beiden Metalle durch kohlensaures Ammoniak. Die Untersuchung, ob die im Kupfer enthaltenen fremden Beimengungen ganz oder zum Theil als regulinische Metalle oder in Form von Oxyden oder Salzen darin enthalten sind, erfordert zwei Versuchsreihen, nämlich die quantitative Analyse der Rückstände, welche 1) bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure, 2) beim Behandeln desselben mit neutralem Silbernitrat hinterbleiben. Im ersteren Rückstande finden sich die als antimonsaure Salze im Kupfer enthaltenen Metalle, besonders antimonsaures Wismuthoxyd, Bleioxyd, Nickeloxydul, Kupferoxydul u. s. w. In dem mit Silbernitrat behandelten Kupfer bleiben im Rückstand Arsen, Blei und Eisen neben Kobalt und Nickel, wenn diese Metalle als Oxyde oder Salze im Kupfer enthalten waren. Zur Bestimmung des *Gesammtsauerstoffs* bedient man sich am Besten der Reduction mittelst Wasserstoff und Ermittlung des Gewichtsverlustes oder des gebildeten Wassers. Zur Bestimmung des als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs behandelt man das Kupfer mit neutralem Silbernitrat, wodurch ein Gemenge von Silber und basischem Kupferoxydsalz gefällt wird, aus dessen Kupfergehalt sich das Kupferoxydul berechnen läfst.

P. Lagrange (1) benutzt die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch Traubenzucker zu einer *volumetrischen Bestimmung des Kupfers.* Er fällt die saure Kupferlösung zuerst durch überschüssiges Alkali, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in weinsaurem Natron und überschüssiger Natronlauge und titrirt mit einer Glucoselösung von bestimmtem Gehalt. Dieselbe bereitet er sich durch Auflösen einer bestimmten Menge mit Alkohol ausgewaschenen Rohrzuckers in wenig Wasser, Invertiren desselben durch Kochen mit einigen Tropfen Schwe-

(1) Ann. chim. phys. [5] **8**, 478; Compt. rend. **79**, 770; Monit. scientif. [3] **4**, 820.

felsäure und Entfernen der letzteren durch Digestion mit etwas kohlensaurem Baryt. Bei eisenreichen Mineralien oder Legirungen hat man zuerst das Eisen zu trennen, was am besten mit Ammoniak geschieht. Ein Gehalt an Silber ist ohne Einflufs bei dieser Bestimmung, da dasselbe beim Lösen des Kupferoxyds in der alkalischen Natriumtartratlösung als Silberoxyd ungelöst bleibt.

E. Jannettaz (1) hat die von Ihm früher (2) beobachtete Thatsache, dafs *Bleiglanz* mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengebracht Schwefelwasserstoff entwickelt, auch noch bei anderen *natürlichen Sulfiden*, stark bei Alabandin MnS, schwächer bei Zinkblende ZnS, Greenockit CdS und je nach dem Fundort auch bei Millerit NiS beobachtet. Bei den anderen Sulfiden konnte Er dagegen eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht wahrnehmen. Er gründet darauf eine Unterscheidungsmethode natürlich vorkommender Sulfide.

C. Rammelsberg (3) wendet zur Aufschliefsung von *Schwefelblei* oder solches enthaltender Erze Chlorwasserstoffsäure an, welche selbst kupferreiche Erze beim Kochen vollständig auflöst. Wenn man die heifse Auflösung in verdünnte Schwefelsäure fliefsen läfst, vermeidet man die Abscheidung von Chlorblei.

F. Maxwell Lyte (4) führt die Bestimmung des *Bleis* in der Weise aus, dafs Er das Bleisulfat oder Chlorid in Ammoniumacetat löst, die Lösung so neutral wie möglich macht und mit einer titrirten Kaliumchromatlösung unter Anwendung von Silbernitrat als Indicator fällt.

T. L. Phipson (5) findet, dafs das *Thallium* viel verbreiteter in der Natur sei, als gewöhnlich angenommen werde, dafs es aber bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse der Nachweisung entgehe, weil es in seine Oxydverbindung übergeführt werde. Zur Bestimmung desselben müsse es als Oxydulverbindung enthalten sein. Er verfährt daher in folgender Weise :

(1) Compt. rend. **78**, 852; Am. Chemist **4**, 450. — (2) Jahresber. f. 1873, 940. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 544. — (4) Chem. News **30**, 293. — (5) Compt. rend. **78**, 563.

Die Lösung des auf Thallium zu prüfenden Minerals in Königswasser wird angemessen verdünnt mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs so viel als möglich gegen Luft geschützt, zum Kochen erhitzt, mit einem kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Natron versetzt und rasch filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit fällt dann Schwefelammonium das Thallium vollständig als Thalliumsulfür aus.

L. Goppelsröder (1) bestimmt das *Zinnsalz* titrimetrisch, indem Er eine abgewogene und überschüssige Menge Kaliumbichromat in Wasser und Salzsäure löst, hierauf das zu untersuchende Zinnsalz hinzusetzt und sobald sich dieses gelöst hat mit überschüssiger Salzsäure erhitzt. Das entwickelte Chlor, welches der durch das Zinnchlorür nicht reducirten Menge Bichromat entspricht, wird in Jodkalium geleitet und das abgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron titrirt. Man kann auch einfacher das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Menge von Bichromat und Salzsäure lösen und nach der Reduction desselben einen Ueberschufs von Jodkalium hinzusetzen und das abgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titriren.

E. H. Bogardus (2) hat bei der Prüfung eines Phosphorsäure haltenden Eisenerzes auf *Titansäure* folgende erwähnenswerthe Eigenschaften derselben aufgefunden : 1) die Gegenwart der Phosphorsäure scheint die Fällbarkeit der Titansäure beim Kochen der sauren Lösung zu verhindern; 2) die Titansäure färbt Curcumapapier ähnlich wie Borsäure braun oder orange; 3) die Titansäure wird bei Gegenwart von Phosphorsäure und Eisen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt.

R. Apjohn (3) hat die Gegenwart von *Vanadin* in Meteoriten auf folgende Weise nachgewiesen : 12 g des feingepulverten Minerals werden mit Salpetersäure digerirt und das Ganze zur Trockne eingedampft, der Rückstand hierauf mit dem vierfachen Gewicht Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, zu der

(1) Dingl. pol. J. **214**, 148. — (2) Sill. Am. J. [3] **8**, 334. — (3) Chem. Soc. J. [2] **12**, 104.

Schmelze nach dem Erkalten ein wenig Salpeter hinzugesetzt und vorsichtig bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die wässerige Lösung mit kohlensaurem Ammon gekocht, von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, das Filtrat etwas eingedampft, zur Entfernung von Metallen der Bleigruppe mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit concentrirtem Ammoniak versetzt, in welches bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die bei Gegenwart von Vanadin schön kirschroth werdende Lösung wird zur weiteren Prüfung auf dasselbe mit Salzsäure zersetzt, der aus Schwefel und Schwefelvanadin bestehende Niederschlag mit ein wenig Salpeter zusammengeschmolzen und das Kaliumvanadinat mit Wasserstoffhyperoxyd oder mittelst des Löthrohrs näher untersucht.

J. Volhard (1) hat eine neue Methode zur mafsanalytischen Bestimmung des *Silbers* angegeben, welche auf dem Verhalten der löslichen Rhodanverbindungen zu Silber- und Eisenoxydlösungen beruht. Die löslichen Rhodanüre erzeugen in sauren Silberlösungen einen weifsen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der eben so unlöslich wie Chlorsilber ist. Denselben Niederschlag giebt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung von Eisenrhodanid, indem die Farbe derselben augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Ammonium- oder Kaliumrhodanür zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefels. Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren eben so rasch wieder verschwindet. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Färbung der Flüssigkeit bleibend. Bei der aufserordentlich intensiven Farbe des Eisensalzes läfst sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthung der Flüssigkeit erkennen. Weifs man, wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 217; Dingl. pol. J. **214**, 398; N. Rep. Pharm. **23**, 203; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 171.

einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so läfst sich damit der Silbergehalt jeder andern sauren Silberlösung mafsanalytisch bestimmen. Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit wendet Er Rhodanammonium an und stellt die Lösung empirisch auf eine Silberlösung, welche im l 10 g reines Silber enthält, da die hygroscopischen Eigenschaften des Rhodanammoniums ein directes Abwägen dieses Salzes nicht gestatten. Um mit dieser Lösung den Silbergehalt einer Legirung zu bestimmen, löst man 1 g der Legirung in Salpetersäure auf, erhitzt auf dem Sandbade bis keine Spur von salpetriger Säure mehr entweicht, setzt etwa 5 cbcm schwefels. Eisenoxydlösung (im l etwa 50 g Eisenoxyd enthaltend) zu, verdünnt mit etwa 200 cbcm Wasser und läfst unter fortwährendem Umrühren und Umschütteln aus einer Bürette die Rhodansalzlösung so lange zufliefsen, bis die röthliche Farbe deutlich und bleibend eingetreten ist. Der Kupfergehalt der Legirung ist bis zu einer gewissen Grenze ohne Einflufs auf das Resultat dieser Bestimmungsmethode. Bei einem Silbergehalt von nur 20 Proc. und darunter wird dagegen die Grenze der Reaction undeutlich, sei es, dafs die blaue Farbe der Kupferlösung die rothe Farbe verdeckt, oder dafs das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Um daher bei sehr silberarmen Legirungen das Silber zu titriren, mufs man entweder eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen, oder das Silber mit überschüssiger Rhodansalzlösung ausfällen und den Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und rasch zu Boden setzt und daher mittelst einer einfachen Saugfiltrirvorrichtung von der überstehenden kupferhaltenden Flüssigkeit fast vollständig getrennt werden kann, in concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure lösen und nochmals mit Rhodanlösung titriren. Es bleibt noch zu entscheiden, ob die Rhodansalzlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titer beständig erhält; auch ist noch der Einflufs anderer Metalle auf die Resultate dieser Titrirmethode zu untersuchen; ferner wäre es wünschenswerth, ein luftbeständiges Rhodansalz, das sich leicht abwägen läfst, zur Herstellung des Titers verwenden zu können. Umgekehrt können mit einer Silberlösung von be-

kanntem Gehalt *Rhodanverbindungen* maſsanalytisch bestimmt werden (1). — Zur Titrirung silberarmer Legirungen giebt Volhard noch ein anderes Verfahren an, welches sich auf die Zersetzung der Ferrocyanmetalle, selbst wenn sie ganz unlöslich sind, durch Silberlösung gründet. So wird Ferrocyankupfer durch Silberlösung augenblicklich entfärbt; in der Lösung einer Silber-Kupferlegirung entsteht daher die rothbraune Kupferverbindung erst, wenn alles Silber als Ferrocyansilber niedergeschlagen ist. Wegen der farblosen und transparenten Eigenschaft des Ferrocyansilbers ist dasselbe keine gute Folie für die Farbe der Kupferverbindung. Dagegen scheint man gute Resultate zu erhalten, wenn man eine abgemessene, zur Fällung des Silbers nicht ausreichende Menge von Blutlaugensalzlösung hinzusetzt und dann mit verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt austitrirt. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber in Chlorsilber übergegangen ist, erzeugt der nächste Tropfen Salzsäure aus dem Ferrocyansilber Ferrocyanwasserstoff, es bildet sich Ferrocyankupfer, das jetzt auf dem weiſsen Chlorsilber in minimaler Menge erkannt werden kann.

G. Sire (2) bespricht die Vorsichtsmaſsregeln, welche man beim Nehmen der Probe zur Bestimmung des *Silbergehalts* silberner Gegenstände zu beobachten hat und macht namentlich darauf aufmerksam, daſs man die durch das Weiſssieden und andere Manipulationen silberreichere Schichte der Oberfläche vorher zu entfernen habe, wenn man den richtigen Silbergehalt der Legirung erhalten wolle. Wie aus Seinen Versuchen hervorgeht, treten Differenzen von 3 bis 4 Proc. ein, je nachdem man das von der Oberfläche oder das nach Entfernung der oberen Schichte abgeschabte Silber zur Untersuchung verwendet.

H. Röſsler (3) weist nach, daſs bei den in bekannter Weise vorgenommenen *Goldproben* keineswegs, wie angenommen wird, der Goldverlust auf der Kapelle und der Silberrückhalt im Gold-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 95. — (2) Ann. chim. phys. [5] **3**, 151. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 86 aus Dingl. pol. J. **206**, 185.

röllchen beim Auskochen mit Salpetersäure unter allen Verhältnissen sich ausgleichen, sondern dafs der gefundene Goldgehalt je nach der Behandlung beim Abtreiben und Auskochen mit Salpetersäure, sowie der Verschiedenheit der Legirungsverhältnisse dem wirklichen Gehalt nur mehr oder weniger sich nähern kann.

Richter und Hübner (1) haben die zur Bestimmung von *Gold- und Silbererzen* in Amerika übliche Tiegelprobe mit der Ansiedeprobe verglichen und die erstere nicht genauer gefunden, als die letztere.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

S. W. Johnson (2) empfiehlt ein Gemenge von *Thon mit saurem chroms. Kali* als Ersatz für Kupferoxyd oder Bleichromat bei organischen Elementaranalysen. Reiner Kaolin wird zuerst eine halbe Stunde lang im Kohlenfeuer stark geglüht, dann mit etwa 8 Proc. Kaliumbichromat durch Verdampfen einer Lösung des Salzes innig gemengt und aufs Neue in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde lang geglüht, um allen Kohlenstoff und Wasserstoff zu entfernen. Der so präparirte Thon wird dann mit umkrystallisirtem, geschmolzenem und gepulvertem Kaliumbichromat innig gemengt. Nach Seinen Versuchen soll man mit einer Mischung von 3 Thln. Thon und 2 Thln. Kaliumbichromat die günstigste Wirkung erzielen; nur bei sehr schwer verbrennbaren Körpern wie Graphit u. s. w. thut man gut, ein Gemenge von 50 bis 55 Proc. Bichromat anzuwenden. Diese Mischung ist etwas hygroscopischer als geschmolzenes und gepulvertes Bleichromat, die Anziehung von Feuchtigkeit ist jedoch nicht so rasch, um die Resultate wesentlich zu beeinträchtigen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 342 aus Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 32, 68 und Chem. Centr. [3] 5, 150. — (2) Sill. Am. J. [3] 7, 465.

H. Cretier (1) beschreibt eine neue Methode der *Elementaranalyse* durch Reduction, welche zunächst zur directen Bestimmung des *Sauerstoffs* in organischen Verbindungen dienen soll. Dieselbe beruht darauf, dafs wenn die Dämpfe organischer Substanzen oder deren Zersetzungsproducte über glühendes pulverförmiges Magnesium geleitet werden, dasselbe allen Sauerstoff entzieht und ein Gasgemenge erzeugt, welches nur noch aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff besteht und in welchem mittelst der Methoden der Gasanalyse der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff festgestellt werden kann. Man erhält so den Gesammtwasserstoffgehalt der organischen Substanz. Wägt man noch die bei der Zersetzung zurückgebliebene Kohle und addirt dazu den im Gasgemenge enthaltenen Kohlenstoff, so hat man auch eine Bestimmung des gesammten Kohlenstoffs, den Sauerstoff erhält man durch die Bestimmung des noch unveränderten Magnesiums. Zur praktischen Ausführung dieser Methode wendet man schwer schmelzbare Röhren von 7 bis 9mm Durchmesser und 21 bis 23 cm Länge, welche an einem Ende zugeschmolzen und bei sehr flüchtigen oder flüssigen Körpern mehr oder weniger retortenförmig umgebogen sind. Da das Magnesium bei der Glühhitze das Glas angreift, so hat man es auf einer passenden Unterlage, die man am besten aus stählernen Uhrfedern herstellt, in die Röhre einzuführen. Man bestimmt zunächst das Gewicht (a) der sorgfältig gereinigten und getrockneten Röhre sammt Uhrfedern und Kork, mit welchem die Röhre verschlossen wird, bringt dann mittelst einer Pipette oder Trichterröhre die Substanz (etwa 0·5 g) auf den Boden der Röhre und wägt wieder. Die Differenz (b) ist das Gewicht der Substanz; nun schüttet man eine genügende Menge gepulverten trockenen Magnesiums (etwa 0·8 g) auf das Uhrfederschiffchen, bringt es sammt dem Magnesium in die Röhre und wägt wieder, wodurch man das Gewicht (c) des Magnesiums erfährt. Da dasselbe nie ganz chemisch rein ist, so hat man vorher seinen wahren Gehalt zu be-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 1.

stimmen, was am schnellsten durch Auflösen einer abgewogenen Quantität in einem Gasentwicklungsgefäfs in verdünnter Schwefelsäure und Messen des entwickelten Wasserstoffs geschieht. Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gebracht und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, der eine Glasröhre trägt, welche mittelst eines Kautschukschlauchs mit einem zum Aufsammeln des Gases dienenden, mit Quecksilber gefüllten Aspirator in Verbindung steht. Man prüft zunächst den Apparat, ob er schliefst, was man leicht durch Neigen der aufwärts gebogenen Ausflufsröhre des Aspirators sieht, und erhitzt, wenn diefs der Fall, das Magnesium zum Glühen, dann schreitet man mit dem Erhitzen nach dem Ende zu, wo sich die Substanz befindet, ganz behutsam fort, so dafs sich jenseits der Stelle, wo das Magnesium liegt, weder Kohle noch flüssige Körper abscheiden. Nach beendigter Operation läfst man die Röhre erkalten, entfernt die Reductionsröhre und untersucht das in dem Sammelgefäfs enthaltene Gas eudiometrisch auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Reductionsröhre wird mit dem zuvor gewogenen Kork verschlossen, gereinigt und wieder gewogen (d). Der Inhalt derselben wird hierauf in eine Gasentwicklungsflasche gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und aus dem entwickelten Wasserstoffvolumen der unoxydirt gebliebene Theil (e) des Magnesiums und damit der im organischen Körper enthalten gewesene Sauerstoff (g) ermittelt. Hat man unter den aufgefangenen Gasen noch Kohlenoxyd beobachtet, so ist der diesem entsprechende Antheil Sauerstoff noch hinzuzuzählen. Die Menge des in der Reductionsröhre zurückgebliebenen Kohlenstoffs (h) ergiebt sich, wenn man von dem Gewicht der Röhre nach beendigter Operation (d) das Gewicht der Röhre sammt Uhrfeder (a), des Magnesiums (c) und des gefundenen Sauerstoffs (g) abzieht :

$$h = d - (a + c + g).$$

Addirt man dazu den im Gasgemenge enthaltenen Kohlenstoff, so hat man den Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz. Die Resultate der mitgetheilten Probeanalysen sind übrigens

noch nicht der Art, dafs sie einen Vergleich mit der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse auszuhalten vermögen.

Ed. Schaer (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen über die von Schönbein (3) aufgefundene und von Preyer, Vogel und Anderen (4) zur Prüfung auf *Blausäure und Cyanverbindungen* angewandte Guajakkupferreaction noch weiter ausgedehnt und gefunden, dafs nicht blofs die Cyanverbindungen und damit zusammenhängende Körper die Guajackupferlösung zu bläuen vermögen, sondern dafs auch die löslichen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, sowie das Ammoniak, wenn auch erst in mäfsiger Verdünnung, eine ähnliche Reaction damit hervorbringen, so dafs diese auf Cyanverbindungen, wie auf Kupferoxydsalze gleich sehr empfindliche Reaction unter gewissen Vorsichtsmafsregeln vorzunehmen ist. Namentlich hat man, wenn es sich um den toxicologischen Nachweis von Blausäure handelt, die Prüfung auf Blausäure mit einer sehr verdünnten Reactionsflüssigkeit und mit einem Destillate vorzunehmen, bei welchem jedes Uebersteigen von Versuchsflüssigkeit sorgfältig vermieden wurde, ferner vor der Destillation die Flüssigkeit hinreichend zu übersäuern, um jeder Verunreinigung durch Ammoniak vorzubeugen. — Auch C. v. Schroff jun. (5) macht darauf aufmerksam, dafs die Prüfung auf *Blausäure im Blut* u. s. w. mittelst Guajakkupferlösung mit einiger Reserve aufzunehmen sei und nur unter Einhaltung bestimmter Cautelen sichere Resultate gebe.

G. C. Wittstein (6) berichtet über die Bestimmung des *Cyankaliums in Silberbädern.* Sein Verfahren beruht darauf, das Cyankalium in essigs. Kali zu verwandeln, das letztere aus der eingetrockneten Masse durch absoluten Weingeist zu extrahiren, durch Salzsäure in Chlorkalium überzuführen und dieses auf Cyankalium zu berechnen. Da es hauptsächlich von Interesse

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 7. — (2) Jahresber. f. 1870, 1022. — (3) Jahresber. f. 1868, 865. — (4) Jahresber. f. 1869, 928. — (5) N. Rep. Pharm. **22**, 111. — (6) Dingl. pol. J. **212**, 137; Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 257.

ist, in einem Silberbad den Gehalt an freiem Cyankalium, nicht aber an schon vorhandenem Cyansilberkalium zu kennen, da ferner stets kohlens. Kali und cyans. Kali dem käuflichen Cyankalium beigemengt sind, welche gleichfalls in essigs. Kali verwandelt werden, so hat man noch folgende Correctionen auszuführen. 1) Das mit Cyansilber verbundene Cyankalium ergiebt sich leicht aus einer Bestimmung des enthaltenen Silbers; 2) das kohlens. Kali kann durch Fällen mit Chlorcalcium ermittelt werden; 3) das cyans. Kali berechnet sich endlich aus dem nach Abzug von 1) und 2) noch übrig bleibenden Cyankalium nach der Formel : 7 KCN + 3 CNOK, welches nach Wittstein die Zusammensetzung des geschmolzenen Cyankaliums sein soll.

E. Rennard (1) hat mittelst der von Hofmann (2) angegebenen *Chloroformreaction* die Gegenwart desselben noch nach Verlauf von 7 Tagen in den inneren Organen eines Cadavers nachweisen können. Er glaubt, dafs der in solchem Falle vorgeschriebene Zusatz von Aetzkali zu dem auf Chloroform zu prüfenden Blute u. s. w. besser unterlassen werde, da bei der äufserst feinen Vertheilung die Einwirkung des Kalis auf dasselbe nicht unbedeutend sein könne. Er zieht es vor, das Untersuchungsobject mit einigen Tropfen Phosphorsäure anzusäuern. Er empfiehlt ferner als sehr zweckmäfsig, bei der gerichtlichen Analyse vorkommende Destillationen in einem Paraffinbad vorzunehmen.

C. Frederking (3) empfiehlt zur Auffindung des *Alkohols im Aether und Essigäther* das Glycerin. Man bringt in einen genau eingetheilten Cylinder gleiche Volume Aether und chemisch reines Glycerin, schüttelt tüchtig durch und läfst die Flüssigkeiten sich völlig trennen. Aus der Volumenzunahme des Glycerins schliefst man auf die Menge des vorhandenen Alkohols.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 385. — (2) Jahresber. f. 1870, 481. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 103; vgl. Böttger, Jahresber. f. 1873, 972.

Nach C. Betelli (1) läfst sich ein Gehalt an *Amylalkohol im Weingeist* leicht nachweisen, wenn man 5 cbcm des verdächtigen Alkohols mit dem 6- bis 7-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit 15 bis 20 Tropfen Chloroform schüttelt. Beim Verdampfen des gesammelten Chloroforms bleibt der Amylalkohol im Rückstand und kann durch seinen Geruch, durch die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und andere Reactionen leicht erkannt werden.

R. Godeffroy (2) giebt zur Prüfung des *Glycerins* auf seine Reinheit folgendes einfache Verfahren an. Wird reines Glycerin in einer offenen Platin- oder Porcellanschale erhitzt, so fängt es bei 150° (?) an zu sieden und kann in diesem Augenblicke angezündet werden, wobei es mit wenig leuchtender Flamme weiter brennt, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder einen Rückstand zu hinterlassen. Ist das Glycerin wasserhaltend, so fängt es unterhalb 150° zu sieden an und kann dann in diesem Moment nicht entzündet werden. Sind demselben Metallsalze beigemengt, so bleiben dieselben als Rückstand zurück. Dasselbe ist der Fall, wenn nichtflüchtige organische Verbindungen beigemengt sind. Auch mittelst eines Baumwolldochts kann selbst das käufliche Glycerin von 1·25 spec. Gew. angezündet und ohne Geruch verbrannt werden.

P. Champion und H. Pellet (3) prüfen das käufliche *Glycerin* auf seine Reinheit dadurch, dafs sie die Lösung desselben mit Bleiessig versetzen, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Die Farblosigkeit des Glycerins ist kein ausschliefsliches Merkmal seiner Reinheit, es mufs sich gegen Lackmus und Curcuma völlig neutral verhalten, beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung kein Kupferoxydul abscheiden (Gegenwart von Glykose), mit oxals. Ammoniak keine Trübung erzeugen (Gegenwart von öls. Kalk). Die quantitative Bestimmung (4) wird in ähnlicher Weise ausgeführt. Der durch fremde organische Stoffe hervor-

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 566. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 441. — (3) Dingl. pol. J. **211**, 399. — (4) Jahresber. f. 1873, 954.

gebrachte Bleiessigniederschlag wird auf einem tarirten Filter getrocknet, gewogen und nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelt und mit Schwefelsäure gefällt. Das aus dem Bleisulfat berechnete Bleioxyd, abgezogen von dem Gewicht des getrockneten Niederschlags, giebt die Menge der organischen Substanz. Der Wassergehalt des Glycerins ward von Ihnen mittelst des Beaumé'schen Aräometers bestimmt, wofür Sie eine ausführliche Tabelle angeben.

Ph. Hefs (1) theilt Untersuchungen über die Zusammensetzung des *Nitroglycerins* mit, welche ergeben, dafs die Sprengöle des Handels gewöhnlich weniger Stickstoff enthalten, als reinem Trinitrin entspricht, so dafs in den käuflichen Producten auch die Gegenwart von Mononitrin oder Dinitrin angenommen werden mufs. Zur Analyse hat Er zunächst die Dumas'sche Stickstoffbestimmung etwas modificirt, indem Er 0·13 bis 0·15 g des über Chlorcalcium im Vacuum getrockneten Nitroglycerins in einem trockenen Kölbchen mit so viel Kupferoxyd mengte, dafs dadurch in der Verbrennungsröhre eine Satzlänge von 30 cm erlangt wurde, das Kölbchen noch mehrmals mit pulverigem Kupferoxyd, zuletzt mit wenig körnigem Kupferoxyd nachspülte und eine 20 cm lange Schicht körnigen Kupferoxyds vorlegte. Die übrige Anordnung der Röhrenfüllung blieb die gebräuchliche. Während dem Darüberleiten der Kohlensäure blieb die Substanz durch Blechschirme geschützt, auch wurde das Fortschreiten der Verbrennung so viel als möglich gemäfsigt, so dafs das fein vertheilte Sprengöl nur durch die Einwirkung der strahlenden Wärme successive zur Verbrennung gelangte. — Eine einfachere und ebenfalls sehr genaue Methode besteht in der Behandlung des Sprengöls mit alkoholischer Kalilauge. Es findet hier quantitative Umsetzung in Glycerin und Kaliumnitrat statt, in welch letzterem die Salpetersäure entweder nach der Methode von Siewert (2) (Ueberführung in Ammoniak durch Kochen mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 257. — (2) Jahresber. f. 1868, 672.

Zinkfeilspähnen), oder von Schulze (1) modificirt durch Tiemann (2) (Messen des gebildeten Stickoxyds) ermittelt werden kann. Beide Methoden geben mit der Dumas'schen Methode übereinstimmende Resultate.

F. Sestini (3) bediente sich bei einer Untersuchung über Acetylderivate des Santonins und der Santonsäure zur *quantitativen Bestimmung der Acetylgruppe* C_2H_3O derselben Methode, wie sie Schiff (4) bei solchen Acetylderivaten angewendet hat, welche, wie Amygdalinsäure, Phloretinsäure, bei der Spaltung Producte geben, die für sich allein Alkali zur Sättigung beanspruchen.

G. Witz (5) benutzt die Eigenschaft des Methylanilinvioletts, durch Essigsäure nicht verändert, durch Mineralsäuren aber in Blaugrün umgewandelt zu werden, zu einer *volumetrischen Bestimmung der Essigsäure und ihrer Salze* bei Gegenwart von Mineralsäuren. Um die Menge der Essigsäure in einem mit Mineralsäuren verfälschten Essig zu bestimmen, hat man nur nöthig, 1) die Menge der Gesammtsäure mittelst Normalnatronlauge und Lackmus, 2) die Menge der Mineralsäure mittelst derselben acidimetrischen Flüssigkeit und Methylanilinviolett zu ermitteln. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt dann die Menge der Essigsäure. Eben so einfach ist auch die Bestimmung von essigs. Salzen. Man hat nur zu der eine abgewogene Menge Substanz enthaltenden und mit Methylanilinviolett versetzten Acetatlösung so lange eine Normalsäure, am besten Salpetersäure, hinzuzusetzen, bis die Farbenänderung des Violetts beginnt, was eintritt, wenn das Acetat zersetzt und die Mineralsäure spurenweise im Ueberschufs vorhanden ist. Da die Gegenwart von löslichen Bleisalzen die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigt, so ist es gut, dieselben vorher mit neutralem schwefels. Natron zu zersetzen.

(1) Jahresber. f. 1872, 881. — (2) Jahresber. f. 1873, 905. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 454. — (4) Jahresber. f. 1869, 757 u. ff. — (5) Dingl. pol. J. **214**, 312.

H. Seward (1) fällt zur Bestimmung der *Essigsäure im Bleizucker* eine abgewogene gelöste Quantität desselben mit überschüssiger titrirter Natriumcarbonatlösung, wäscht den Niederschlag gut aus, fügt das getrennt gesammelte Waschwasser nach dem Eindampfen zu dem Hauptfiltrat und titrirt mit Normaloxalsäure zurück. Die so gefundene Differenz entspricht der durch die Essigsäure neutralisirten Sodalösung.

R. Fresenius (2) wendet eine geeignete Combination der Gewichts- und der Maſsanalyse zu einer einfachen Bestimmungsmethode von *Bleizuckerarten* an. Er löst eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Bleizuckers in einem Meſskolben auf, fällt mit einem kleinen Ueberschuſs titrirter Schwefelsäure alles Bleioxyd aus. Füllt man hierauf den Meſskolben bis zur Marke, fügt noch so viel Wasser hinzu als dem Volum des gefällten Bleisulfats entspricht (welches man, da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken, leicht berechnen kann), so hat man die gesammte Essigsäure und den kleinen Schwefelsäureüberschuſs in einem genau bekannten Flüssigkeitsvolumen. Bestimmt man nun in einem abgemessenen Flüssigkeitsvolumen die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, so läſst sich daraus, da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war, die Menge des Bleioxyds leicht berechnen. Bestimmt man ferner in einem anderen abgemessenen Theil der Flüssigkeit die Menge titrirter Natronlauge, welche zur Sättigung nothwendig ist und zieht man davon die gefundene Schwefelsäure ab, so hat man die der Essigsäure entsprechende Natronlauge, woraus sich jene leicht berechnen läſst.

Auf einem ähnlichen Princip beruht auch die von Demselben (3) zur Bestimmung des *holzessigs. Kalks* angegebene Methode. Man wägt 5 g des zu untersuchenden essigs. Kalks ab, bringt sie in einen Viertelliterkolben, löst in etwa 150 cbcm Wasser und fügt ohne zu filtriren 70 cbcm Normaloxalsäure-

(1) Chem. News **29**, 66. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 30. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 153.

lösung zu, füllt bis zur Marke, setzt noch 2·1 cbcm Wasser, was dem Volumen des gebildeten Calciumoxalats entspricht, hinzu, schüttelt tüchtig durch, läfst absitzen und filtrirt durch ein trockenes Filter etwa 200 cbcm ab. Man bestimmt nun in 100 cbcm des Filtrats die Gesammtsäure, Essigsäure (Propionsäure und Buttersäure) und überschüssig zugesetzte Oxalsäure mittelst titrirter Natronlauge, in weiteren 100 cbcm des Filtrats durch Fällen mit reinem essigs. Kalk die überschüssige Oxalsäure. Zieht man die letztere von der Gesammtsäure ab, so läfst sich aus der Differenz die in 5 g Substanz enthalten gewesene unreine Essigsäure berechnen.

Strohl (1) gründet auf die Eigenschaft des oxals. Kalks, in verdünnter Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren aber löslich zu sein, ein Verfahren zum Nachweis von *Mineralsäuren im Essig*. Er versetzt zu diesem Zweck den zu prüfenden Essig mit äquivalenten Mengen Ammoniak und Chlorcalcium in so verdünnter Lösung, dafs in einem reinen Essig eben noch eine deutlich sichtbare Trübung entsteht. Durch besondere Versuche hat Er dann ermittelt, wie viel von bekannten Mineralsäuren dazu gehört, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Werden zu 50 cbcm Essig 0·5 cbcm dieser Lösungen, die im Liter 1·5 Aequivalent enthalten sollen, hinzugesetzt, so verschwindet der Niederschlag vollständig, wenn der Essig im Liter mehr als 2·85 g Salzsäure oder 4·40 g Salpetersäure oder 1·70 g Schwefelsäure enthält.

Fr. Mohr (2) benutzt zur Erkennung freier *Mineralsäuren* im Essig, in der Weinsäure, bei Vergiftungen u. s. w. folgende Reactionen. Eine sehr verdünnte, reine, alkalifreie Lösung von essigs. Eisen wird durch Rhodankaliumlösung nicht verändert, bringt man aber eine Spur einer Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) hinzu, so tritt augenblicklich die tiefrothe Farbe des Eisenrhodanids ein. Phosphorsäure und orga-

(1) Journal de Pharm. et Chim. [4] **20**, 172; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 269; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 459. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 257; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 321.

nische Säuren zeigen diese Reaction nicht. Die rothe Farbe kann durch essigs. Natron oder durch Oxalsäure wieder zum Verschwinden gebracht werden. Fast noch empfindlicher ist eine Mischung von Jodkaliumstärke mit essigs. Eisen, welche auf Zusatz einer Spur Mineralsäure unter Bildung von Jodstärke gebläut wird. Zum Nachweis der freien Schwefelsäure läfst sich auch noch die Schwärzung von Rohrzucker oder Filtrirpapier, welche beim Trocknen auf dem Wasserbad eintritt, oder die Thatsache, dafs die schwefels. Salze in Alkohol unlöslich sind, verwenden.

O. Meister (1) löst bei *Seifenuntersuchungen* 80 bis 100 g aus verschiedenen Stellen der Seifentafel in 1 l Wasser auf und führt die einzelnen Bestimmungen mit je 50 bis 100 cbcm dieser Seifenlösung aus. Die Bestimmnng des Trockengehaltes wird durch Trocknen in einem tarirten Kölbchen bei 130 bis 140° mit gleichzeitigem Durchsaugen von heifser Luft vorgenommen. Die Fettsäure wird mit Salzsäure abgeschieden, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und im Wasserstoffstrom völlig getrocknet. Zur Titration des Alkalis verwendet Er als Indicator das Eosin (Tetrabromfluorescin). Zur raschen Vergleichung verschiedener Seifensorten benutzt Er eine Titrirmethode, welche auf einer Umkehrung der Clark'schen Härtebestimmung (2) beruht, indem Er mit einer verdünnten Baryumnitratlösung, welche auf eine Normalseife eingestellt ist, eine beliebige Seifenlösung bis zum Verschwinden des Schaumes titrirt. Statt Baryumnitrat verwendet man noch besser eine Zehntelnormal-Bleinitratlösung, da sich mit Jodkaliumpapier sehr genau der Punkt bestimmen läfst, wo alle Seife als unlösliches Bleipflaster ausgeschieden ist.

J. J. Coleman (3) bespricht in mehreren ausführlichen Abhandlungen die Methoden, welche zur Entdeckung von Verfälschungen *der fetten Oele* angewendet werden können. Er legt den Färbungen, welche durch conc. Schwefelsäure, Aetz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1742 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1850, 608. — (3) Chem. News **29**, 140, 149, 158, 170.

natron, Salpetersäure u. s. w. hervorgebracht werden und welche besonders von Calvert (1) Heidenreich, Penot und Marchand (2) genauer studirt wurden, wenig Werth bei, hält dagegen die Bestimmung des spec. Gewichts, die Ermittelung der relativen Consistenz in einem etwas von Ihm modificirten Schübler'schen Apparate, des Temperaturgrades, welcher beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt und der nach Fehling (3) für verschiedene Oele verschieden sein soll, so wie die Zeitdauer, welche mit dem Oel getränkte Baumwollenlappen brauchen, um in einem auf 90 bis 95° erhitzten Luftbade in rasche Verbrennung überzugehen und die von Ihm und Gellatly genauer bestimmt wurde, für viel charakteristischere Unterscheidungsmittel. Eine Beimengung von Mineral- und Harzölen erkennt man nach Ihm leicht durch die fluorescirenden Eigenschaften und den stark hervortretenden brennend aromatischen Geschmack, welche sie den damit verfälschten Oelen mittheilen.

Nach dem „American Chemist"(4) soll in Schottland ein zur Verfälschung von *Olivenöl* besonders präparirtes Mineralöl dargestellt werden, welches man jedoch leicht durch seine Unverseifbarkeit mittelst Alkalien erkennen kann.

Die „Pharmaceutische Zeitung" (5) empfiehlt zur Erkennung einer Verfälschung *des Leinöls mit Leberthran,* 10 Gew.-Thl. des Oels mit 3 Gew.-Thl. Salpetersäure des Handels in einem Cylinder zu mischen und so lange stehen zu lassen, bis die beiden Schichten sich wieder von einander getrennt haben. Bei Gegenwart von Leberthran wird die Oelschicht dunkelbraun bis schwärzlich und die Säure orange bis gelbbraun, während reines Oel durch diese Behandlung Anfangs wassergrün, später schmutzig gelbgrün wird und die Säure eine hellgelbe Farbe annimmt.

(1) Jahresber. f. 1854, 751. — (2) Jahresber. f. 1858, 689. — (3) Jahresber. f. 1853, 688. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 339. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 12, 366; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 469.

R. Blochmann (1) führt die directe Bestimmung des *Acetylens* in Gasgemischen in der Weise aus, dafs Er den Kupfergehalt des beim Hindurchleiten von Acetylen durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstehenden Niederschlags ermittelt. Er hat zu diesem Zweck die Zusammensetzung des Acetylenkupfers aufs Neue festgestellt und dieselbe gleich $C_2H_2Cu_2O$ gefunden. Man hat bei dieser Methode grofse Sorgfalt auf das Auswaschen des Niederschlags zu verwenden und so lange mit warmem ammoniakalischem Wasser auszuwaschen, bis sich dasselbe nicht mehr blau färbt. Diese Methode soll, namentlich wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen Acetylen handelt, gegenüber der von Berthelot (2) und Landolt (3) angegebenen, das Acetylen aus dem Niederschlag frei zu machen und dem Volumen nach zu bestimmen, einige Vorzüge besitzen.

C. Besana (4) führt die *Analyse schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe* in der Weise aus, dafs Er sie mit Kupferoxyd in einer gewogenen und mit Stickgas gefüllten Röhre verbrennt und aus dem Sauerstoffverbrauch (Gewichtsverlust der Röhre minus der bekannten Substanzmenge) indirect die Zusammensetzung berechnet.

J. C. Bell (5) führt die Bestimmung des *Wassers im rohen Paraffin* durch vorsichtige Destillation desselben aus und macht darauf aufmerksam, dafs, da das Wasser nur mechanisch beigemengt sei, es für das Resultat nicht gleichgültig sei, in welcher Weise die zur Bestimmung verwendete Probe von der Ladung genommen werde.

T. H. Davis (6) empfiehlt die Luck'sche Methode (7) zur Bestimmung des *Anthracens*, weil genauerere Resultate gebend, als die „Alkoholprobe“ und die „Schwefelkohlenstoffprobe.“

Auch R. Lucas (8) hat die Anthrachinonmethode der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 274; Zeitschr. anal. Chem. 1874 326. — (2) Jahresber. f. 1862, 441. — (3) Jahresber. f. 1864, 807. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 591 (Corresp.). — (5) Chem. News **30**, 57. — (6) Chem. News **30**, 169. — (7) Jahresber. f. 1873, 950. — (8) Chem. News **30**, 190.

Anthracenbestimmung einer Prüfung unterworfen und gefunden, dafs reines Anthracen in Wirklichkeit die theoretische Menge von reinem Anthrachinon liefert, dafs dagegen fremde Beimengungen, wie Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Carbazol, Pyren, Chrysen und Benzerythren, mit Chromsäure in essigs. Lösung behandelt, in Körper übergeführt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind. Er hat ferner damit die „Schwefelkohlenstoffmethode“ verglichen und diese ganz unbrauchbar gefunden, da weder das nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibende Product aus reinem Anthracen besteht, noch das Anthracen in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich ist, so dafs oft ein Viertel des gesammten Anthracengehaltes in Lösung übergeht.

F. Versmann (1) bespricht in einer gröfseren Abhandlung über Anthracen und Alizarin die verschiedenen Bestimmungsmethoden des *rohen Anthracens.* Nach Ihm geben die „Alkohol-“ und „Schwefelkohlenstoffprobe“ nur sehr angenäherte Resultate, aber auch die „Anthrachinonprobe“ soll keine ganz zuverlässigen Resultate geben, da die wichtigsten Verunreinigungen des Rohanthracens, Phenanthren und Chrysen, gleichfalls Chinone liefern, welche in Kalilauge nicht löslich sind, so dafs die Resultate nach dieser Methode leicht zu hoch ausfallen.

E. Luck (2) giebt in einem Nachtrag zu Seiner (3) früheren Arbeit zu, dafs unter Umständen das erhaltene Anthrachinon mit den Chinonen des Chrysens und Phenanthrens verunreinigt sein könne, dafs diefs aber nur geschähe, wenn man die wiederholte Behandlung desselben mit Essigsäure und Chromsäure unterlasse. Er hebt daher nochmals hervor, dafs man die Oxydation erst dann als beendigt ansehen könne, wenn nach mindestens halbstündigem Kochen, vom letzten Chromsäurezusatz an gerechnet, die Chromsäure nicht mehr reducirt werde. Leichter und bequemer erreiche man diesen Zweck, wenn man

(1) Chem. News **30**, 213 u. 222. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 251. — (3) Jahresber. f. 1873, 957.

das auf gewöhnliche Weise durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäurelösung erhaltene Chinon in alkalischer Flüssigkeit mit übermangans. Kali behandle, wodurch die anderen Chinone mit grofser Leichtigkeit zerstört würden, während reines Anthrachinon davon nicht angegriffen wird. Wird nach 5 Minuten langem Kochen die Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt, so wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und das überschüssige Permanganat, so wie das ausgeschiedene Manganhyperoxyd durch Oxalsäure entfernt und das völlig reine Anthrachinon filtrirt, gewaschen, mit heifser Natronlauge behandelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Wenn das zu untersuchende Anthracen fein vertheilte Kohle enthält, so bleibt dieselbe auch dem Anthrachinon beigemengt; will man diese beseitigen, so hat man die Filtration der essigsauren Lösung des Anthracens vor der Oxydation vorzunehmen. Den Uebelstand, dafs manchmal das Anthrachinon nach dem Trocknen sich nicht quantitativ genau vom Filter ablöse, schreibt Er einer nicht hinreichend krystallinischen Beschaffenheit des Anthrachinons zu. Liegt daher ein aus verschiedenen Gründen schlecht gebildetes Anthrachinon vor, so vermeidet man diese Fehlerquelle, wenn man dasselbe im feuchten Zustande in eine gewogene Platinschale spritzt und nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° wägt.

Nach E. Pollacci (1) zeigen die Reactionen auf *Phenol* in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen :

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{3000}$
Gelbfärbung mit heifser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Fällung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Fällung mit Schwefel und Kaliumchromat . .	$^1/_{3000}$.

Seine Angabe, dafs durch letztere Reaction das Phenol am besten charakterisirt werde, wurde durch J. Tasca-Lanza (2) zurückgewiesen.

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 8; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 360 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 6.

Ch. Rice (1) prüft auf *Phenol* in folgender Weise. Man giebt in ein Reagensglas 10 g Kaliumchlorat, übergiefst dieses etwa einen Zoll hoch mit conc. Salzsäure und läfst die Gasentwickelung eine Minute lang gehen, verdünnt darauf mit dem $1^1/_2$-fachen Volum Wasser, entfernt die in dem Rohr befindlichen Gase durch Ausblasen mit einem gebogenen Glasrohr, überschichtet vorsichtig mit Ammoniak und entfernt die Salmiaknebel durch Ausblasen. Läfst man darauf von der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen am Rande des Glases heruntergleiten, so wird an der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten, wenn Carbolsäure zugegen, eine dunkelbraune Färbung erscheinen, die bald durch alle Schattirungen von rothbraun, blutroth, rosenroth u. s. w. geht, je nach der Quantität der vorhandenen Carbolsäure.

F. Lorenz (2) hat die von Rosenstiehl (3) angegebene Methode der Bestimmung von *Paratoluidin* neben *Orthotoluidin* dadurch empfindlicher gemacht, dafs Er das Ende der Reaction durch Lackmuspapier erkennt, welches, sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist, geröthet wird, indem das in Aether lösliche oxals. Orthotoluidin die Eigenschaft besitzt, Lackmuspapier zu röthen. Noch genauer soll die Bestimmung ausfallen, wenn ein Ueberschufs der Oxalsäurelösung hinzugefügt und das ausgeschiedene oxals. Paratoluidin abfiltrirt wird. Das Filtrat wird nach dem Abdunsten des Aethers in Wasser gelöst und mit Zehntel-Normalnatronlauge titrirt.

H. Goldschmidt (4) giebt eine Anleitung zur Erkennung der im Handel gewöhnlich vorkommenden *Theerfarbstoffe* : 1) *Roth* : Fuchsin, Saffranin und Corallin unterscheiden sich leicht durch ihr Verhalten gegen eine Säure. Die wässerige Fuchsinlösung wird gelb gefärbt, die des Saffranins blauviolett und aus der Corallinlösung wird ein orangegelber Körper niedergeschlagen. 2) *Violett.* Phenylviolett, Jodviolett und Methyl-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 237 aus Americ. Journ. of Pharm. **45**, 98. — (2) Ann. Chem. Pharm. **172**, 190. — (3) Jahresber. f. 1872, 922. — (4) Dingl. pol. J. **214**, 173 aus Musterzeitung 1874, 68.

violett lassen sich erkennen, wenn man die weingeistige Lösung mit Ammoniak versetzt; wird die Lösung roth, so war der Farbstoff Phenylviolett, wird sie vollständig entfärbt, Jod- oder Methylviolett. Um diese beiden zu unterscheiden, löst man in Wasser und versetzt mit Ammoniak. Jodviolett wird dadurch entfärbt und giebt eine klare Lösung, Methylviolett wird dagegen unter Trübung farblos. 3) *Blau* : Anilinblau und Alkaliblau erkennt man leicht daran, daſs das erstere immer eine blaue Lösung giebt, während die Lösung des letzteren farblos ist und erst auf Zusatz einer Säure blau wird. 4) *Grün* : Aldehydgrün und Jodgrün. Man prüft zunächst auf die Löslichkeit in Wasser; löst sich der Farbstoff, so ist er Jodgrün, löst er sich nicht, so löst man ihn in Alkohol und versetzt mit Cyankalium. Wird die Lösung farblos, so hatte man es mit Aldehydgrün, wird sie dagegen braun, mit pikrins. Jodgrün zu thun. 5) *Gelb* : Pikrinsäure und Naphtalingelb. Man löst eine Probe in Wasser, versetzt mit Cyankaliumlösung und erhitzt. Färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, so ist der Farbstoff Pikrinsäure, färbt er sich nur dunkler, Naphtalingelb. Ob man es mit freier Pikrinsäure oder mit einem pikrins. Salz zu thun hat, erkennt man durch die Löslichkeit der ersteren in Benzin. 6) *Orange* : Gelbes Corallin, die Salze von Chrysanilin und Chrysotoluidin, Victoriaorange und ein Gemenge von Naphtalingelb und Fuchsin (Anilinorange). Man übergieſst eine Probe mit Ammoniak; löst sie sich darin mit rother Farbe, so hat man entweder Corallin oder eine Chrysanilinverbindung vor sich, zu deren Unterscheidung man in die Lösung Zink und Schwefelsäure bringt. Wird die Flüssigkeit entfärbt, so war der Körper Corallin, behält sie ihre Farbe, Chrysanilin. Tritt durch Ammoniak keine rothe Färbung ein, so löst man den Farbstoff in Wasser und versetzt mit einer Säure; entsteht keine Veränderung, so war Chrysotoluidin, entsteht eine Fällung, Victoriaorange oder die Mischung vorhanden. Zur Unterscheidung der beiden versetzt man die wässerige Lösung mit Cyankalium; wird beim Erhitzen die Flüssigkeit braun, so war der Farbstoff Victoriaorange, wird die Flüssigkeit nur wenig verändert, das

Gemenge von Naphtalingelb und Fuchsin. 7) *Braun* : Anilinbraun, Marron, Grenat und zwei Arten Phenylbraun, eines aus Phenol, ein zweites aus Phenylendiamin. Man versetzt die Lösung der Substanz mit Salzsäure; wird sie gelb gefärbt, so hat man Marron vor sich; bringt die Säure keine Veränderung hervor, so versetzt man einen Theil der Lösung mit Ammoniak; entsteht ein Niederschlag, so ist die Substanz Anilinbraun oder aus Phenylendiamin bereitetes Phenylbraun; bleibt Ammoniak wirkungslos, so ist sie Grenat (isopurpurs. Kali). Phenylbraun und Anilinbraun unterscheiden sich dadurch, dafs ersteres mit Cyankalium einen Niederschlag giebt, während Phenylbraun dadurch nicht verändert wird.

F. Fol (1) giebt eine Anleitung zur Prüfung *gefärbter Stoffe* auf die Hauptfarben blau, gelb, roth, grün und violett. Die Abhandlung, welche keinen gedrängten Auszug gestattet, umfafst die Prüfung auf folgende Farbstoffe : 1) blau : Campecheholz, Berlinerblau, Anilinblau, Indigblau; 2) gelb : Eisenoxyd, Pikrinsäure, Curcuma, Gelbholz, Wau, Gelbbeeren, Quercitron; 3) roth : Cochenille, Rothholz, Krapp, Saffran, Anilinroth; 4) grün : Pikrinsäure mit Indigo, Berlinerblau oder Anilinblau, gelbe Pflanzenfarbstoffe mit Indigo, Berlinerblau oder Anilinblau, Anilingrün (Aldehydgrün und Jodgrün); 5) violett : Anilinviolett, Jodviolett, Krappviolett, Alcannaviolett, Orchilviolett, Campecheholzviolett, Cochenilleviolett.

Die Reinmann'sche Färberzeitung (2) empfiehlt zur Unterscheidung des *Saffranins* von dem ähnlichen *Magentafuchsin* folgendes Verfahren. Hat man den Farbstoff in Substanz, so bringt man einige Körnchen davon auf ein Uhrglas und übergiefst dieselben mit 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Fuchsin löst sich mit braunrother Farbe auf, bei Saffranin aber wird die Lösung zuerst grün, dann schön blau. Eine Lösung von Saffranin in Alkohol ist im durchfallenden Lichte durchsichtig rosa, im auffallenden Lichte unklar ponceau bis scharlach;

(1) Dingl. pol. J. **212**, 520. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 531.

Fuchsinlösung zeigt diesen Dichroïsmus nicht. Gefärbte Stoffe werden zu dieser Untersuchung mit Alkohol gekocht, welcher den Farbstoff aufnimmt; sie lassen sich auch noch durch folgendes Verhalten unterscheiden. Beim Erwärmen mit verdünnter Seifenlösung wird der mit Fuchsin gefärbte Stoff heller, der mit Saffranin gefärbte bleibt unverändert; mit Sodalösung erwärmt wird Fuchsin fast gänzlich entfärbt, Saffranin bleibt unverändert. Uebergiefst man den gefärbten Stoff mit salzsäurehaltigem Wasser und stellt ein Zinkblech hinein, so wird Fuchsin entfärbt, sobald die Wasserstoffentwickelung beginnt. Saffranin bleibt dagegen einige Minuten unverändert und wird schliefslich gelb.

Nach Nicklès (1) betupft man zur Unterscheidung des *Berlinerblaus* von *Indigo und Anilinblau* auf damit gefärbten Zeugen den betreffenden Stoff mit einer wässerigen Lösung von Fluorkalium und leitet einen Strom von Wasserdampf auf die betupfte Stelle; bei Gegenwart von Berlinerblau entsteht ein weifser Fleck.

A. Müller (2) gründet auf die Entfärbung der Indigblauschwefelsäure durch hydroschweflige Säure eine Bestimmung des *Indigos*. Die Titerstellung der hydroschwefligen Säure mit Kupfervitriol, so wie die Ausführung der Titration bei vollkommenem Luftabschlufs wird auf die schon früher (3) angegebene Weise erreicht. Er findet, dafs 1 Mol. $CuSO_4$ zur Entfärbung genau dieselbe Menge hydroschweflige Säure bedarf, wie 1 Mol. reines Indigblau.

H. Brunner (4) hat ein Reactionsschema für die Erkennung von *Alkaloïden* u. s. w. nach dem Verfahren von Stas-Otto zusammengestellt.

Yvon (5) empfiehlt das *Kalium-Wismuthjodid als Reagens*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 88 aus Polytechn. Notizblatt **26**, 31. — (2) Am. Chemist **5**, 128 übersetzt aus Bull. de la soc. industrielle de Mulhouse, Januar 1874. — (3) Jahresber. f. 1872, 875 u. f. 1873, 981. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 72. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 1014 aus Répert. de Pharm. **2**, 335.

auf Alkaloïde und giebt eine genaue Beschreibung der Darstellung desselben. In einer alkaloïdhaltigen Flüssigkeit entsteht auf Zusatz desselben ein mehr oder weniger tief orangegelber Niederschlag, der übrigens keine constante Zusammensetzung zu haben scheint.

Fr. Selmi (1) berichtet über den toxikologischen Nachweis der *Alkaloïde*. Er dampft den durch Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhaltenen Extract nach dem Filtriren bis zum Syrup ab, versetzt mit frisch gelöschtem Barythydrat und noch mit Aetzbaryt und schüttelt die pulverförmige Masse, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Glaspulver, mit alkoholfreiem Aether aus. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wird zur weiteren Reinigung wieder in etwas angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, eingedampft und einige Stunden in geschlossenem Gefäſs und bei mäſsiger Wärme mit frisch gefälltem Bleioxyd digerirt und schlieſslich die Alkaloïde wieder mit Aether ausgezogen. Er berichtet ferner über das mikrochemische Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin, Strychnin zu verschiedenen combinirten Reagentien. Zum Nachweis der *Blausäure* verwandelt Er zunächst den gröſsten Theil desselben in Berlinerblau, führt dieses durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber über, zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff und benutzt die entstehende Lösung zur Ueberführung in Eisenrhodanid. Er ist überhaupt bestrebt, mit einer und derselben Menge Substanz möglichst viele charakteristische Reactionen auszuführen. Er (2) bespricht noch die von Ihm (3) aus *Leichentheilen* erhaltene *alkaloïdartige Substanz*, die auch wiederholt von anderen Chemikern (4) erhalten wurde, constatirt, daſs sie phosphorfrei sei, beim Verbrennen eine kleine Menge kalkhaltiger Asche hinterlasse, und daſs dieselbe den giftigen Alka-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 80 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1641 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 1; ausführlicher in Nuovo processo per la ricerca delle sostanze venefiche. Bologna 1875. — (3) Jahresber. f. 1873, 898. — (4) Dieser Bericht S. 877.

loïden sehr hartnäckig anhänge und deren Reinigung erschwere. Schliesslich macht Er noch auf das Freiwerden von *Wasserstoff* bei *Hefe*- und *Pilzvegetationen* aufmerksam und dafs dadurch Arsen, Antimon, Schwefel, Schwefelantimon in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt würden, wodurch Er die Bildung von Arsenwasserstoff aus arsenhaltigen Tapeten zu erklären sucht. Salpeter werde zuerst in Nitrit, dann in Ammoniak verwandelt, auch scheine der Stickstoff in Berührung mit Pilzpflanzen, verwesendem Holz u. s. w. in Ammoniak übergeführt zu werden.

F. Schrage (1) hat die Methode von Stoddart (2) zur Erkennung der *Chinaalkaloïde* vergleichend geprüft und gefunden, dafs sich unter gewissen Bedingungen sehr charakteristische Reactionen erhalten lassen. Die Chinaalkaloïdlösungen müssen ohne Zusatz von freier Säure bei einer die herrschende Temperatur höchstens um 10° übersteigenden Wärme dargestellt sein; die Rhodankaliumlösung mufs sehr concentrirt (gleiche Theile), bei sehr schwer löslichen Salzen, wie Chininsulfat, sogar besser in fester Form verwendet werden. Bringt man unter Beobachtung dieser Kautelen einen Tropfen der filtrirten Alkaloïdlösung und daneben einen Tropfen der Rhodankaliumlösung oder ein Körnchen des festen Salzes auf einen Objectträger und bedeckt dann mit einem Deckgläschen, so dafs beide Tropfen zusammenfliefsen und läfst eine halbe Stunde lang ruhig stehen, so bemerkt man eine Trübung, welche sich unter dem Mikroskop als Krystalle ausweist. Die *Chininsalze* zeigen dünne Spiefse, die strahlenförmig um einen Punkt geordnet sind, die *Cinchoninsalze* derbere, fächerartig von einem Punkt ausgehende Strahlen, die *Chinidinsalze* runde Tropfen, die sich wie Kettenpilze aneinander reihen und mit kleinen Zweigen von Laubmoosen vergleichbar sind.

Perret (3) benutzt zur Bestimmung des *Chinins in China-*

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 504. — (2) Jahresber. f. 1864, 445. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 735; Dingl. pol. J. **212**, 262.

rinde die Fähigkeit des kiesels. Natrons, die Alkaloïde aufzulösen, ohne sie zu verändern. Er erhitzt 10 g Rinde mit 50 g 90-grädigem Alkohol, der 5 g stark alkalische Wasserglaslösung von 40° Beaumé enthält, filtrirt nach 10 Minuten und wiederholt diese Operation noch zwei Mal, zuerst mit 30 g Alkohol und 2·5 g Wasserglas, zuletzt mit 20 g Alkohol. Die vereinigten Filtrate werden zur Syrupdicke verdampft, mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Chininsulfat als solches oder als oxals. Salz niedergeschlagen und gewogen.

C. Frederking (1) löst zur Prüfung des *Chinins* auf *Morphin* das Chininsalz in der 3-fachen Menge Ammoniak und schüttelt mit Aether. War das Präparat rein, so scheidet sich unter der Aetherschicht eine klare wässerige Lösung ab, war es unrein, so bemerkt man zwischen beiden Schichten einen weifsen Ring, der Cinchonin oder Morphin sein kann und sich durch Baumwolle abfiltriren und nach bekannten Methoden untersuchen läfst.

Zu demselben Zweck schüttelt L. W. Jassoy (2) das schwefels. Chinin mit dem 20-fachen Gewicht Wasser, wobei vorzugsweise die Morphinsalze in Lösung gehen und prüft das Filtrat mit Jodsäure auf Morphin.

Guhl (3) benutzt die Eigenschaft der Morphinsalze, durch doppelt-kohlens. Alkalien gefällt zu werden, zur Abscheidung des *Morphins* bei toxikologischen Analysen. Die mit Aether soviel als möglich entfärbte saure Lösung der Alkaloïde wird zur Verjagung desselben erwärmt und unter Vermeidung zu starker Kohlensäureentwicklung mit doppelt-kohlens. Natron alkalisch gemacht, zur Entfernung aller Kohlensäure gelinde erwärmt und nach dem Erkalten wieder mit Aether geschüttelt, um die darin löslichen Alkaloïde vom gefällten Morphin zu

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 98; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 456. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 517; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 456. — (3) N. Rep. Pharm. 23, 309 aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1874, Nr. 5; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 350.

trennen. Hinterläſst der verdunstete Aether keinen Rückstand mehr, so wird das ausgeschiedene Morphin abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und zuletzt aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Diese Methode hat noch den Vortheil, daſs die Anwendung von Natronlauge vermieden wird, welche gewöhnlich die Lösung dunkler färbt und dem ganzen Gemisch einen unangenehmen Geruch giebt.

G. Nadler (1) benutzt eine ammoniakalische Kupferlösung als empfindliches Reagens auf *Morphin*, indem dieselbe beim Kochen damit ihre brillant blaue Farbe verliert und deutlich grünblau wird. Man benutzt eine wasserhelle Lösung von Morphin, die man stark alkalisch gemacht hat und setzt Kupferoxydammoniak tropfenweise zu, bis eine lichtblaue Farbe eintritt und kocht ein bis zwei Mal auf. 1 mg Morphin in 1000-facher Verdünnung soll sich noch unzweifelhaft nachweisen lassen. Andere Alkaloïde beeinträchtigen diese Reaction nicht. — Eine weitere Reaction auf Morphin gründet Derselbe (2) auf das Verhalten des Sulfomorphids, durch Ammoniak gefällt zu werden, sich rasch röthlich-braun zu färben und beim Schütteln mit Chloroform mit schön rosarother Farbe in Lösung zu gehen. Da das Sulfomorphid leicht entsteht, wenn Morphin mit einer Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser auf 150° erhitzt wird, so kann das angegebene Verhalten zu einer rasch und sicher auszuführenden Reaction auf Morphin und Codeïn benutzt werden. — Grove (3) prüft auf Morphin, indem Er die Substanz mit 6 Tropfen conc. Schwefelsäure übergieſst und ein kleines Körnchen überchlors. Kali, das absolut frei von chlors. Kali sein muſs, hinzusetzt. Bei Gegenwart von Morphin färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. — Genau dieselbe Reaction wird von L. Siebold (4) angegeben.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 235 aus Arch. d. Pharm. **202**, 553. — (2) Ebendas. aus Pharm. Centralhalle 1873, 346. — (3) Ebendas. aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 1874, 120. — (4) Ebendas. aus Americ. Journ. of Pharm. **45**, 514.

A. Vogel (1) theilt eine neue Reaction auf *Narceïn* mit. Uebergiefst man dasselbe in einem Uhrglas mit Chlorwasser und setzt unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief blutrothe Färbung, welche in einem Ueberschufs von Ammoniak, so wie beim Erwärmen nicht verschwindet.

Nach K. Calmberg (2) ist die in der Pharmacopöe angegebene Reaction auf *Atropin* mit Schwefel- und Salpetersäure nicht zutreffend, dagegen kann man sich sicher von der Identität desselben mittelst den von Döbereiner und Duflos herrührenden Reactionen mit Goldchlorid und Jodtinctur überzeugen. Das erstere giebt einen schwefelgelben krystallinischen, das letztere einen kermesbraunen Niederschlag.

H. Weppen (3) ist bei einer Prüfung der Schneider'schen Reaction (4) auf Alkaloïde mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker für das *Veratrin* zu folgender ausgezeichneter Reaction gelangt. Vermischt man eine geringe Menge Veratrin mit der vierfachen Menge Rohrzucker und setzt dazu einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure und verreibt das Gemisch innig, so bemerkt man Anfangs keine nennenswerthe Reaction; nach einer Weile wird die Mischung jedoch dunkelgrün gefärbt und diese Farbe geht bald in ein prächtig tiefes Blau über. Diese Reaction beruht, wie die Veratrinreaction mit Schwefelsäure, auf einer Wasserentziehung aus der umgebenden Luft. Man kann dieselbe daher beschleunigen, wenn man auf die dünn ausgebreitete Mischung haucht, oder der Probe ein Tröpfchen Wasser hinzusetzt. Betreffs der Empfindlichkeit der Reaction auf *Morphin* bemerkt Er, dafs bei einer Zuckermischung mit $^1/_{10}$ mg Morphin auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure noch eine deutliche rosenrothe Färbung wahrzunehmen ist, bei einer solchen mit $^1/_{100}$ mg eine Färbung kaum mehr wahrge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 906; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 323. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 422. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 112; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 454. — (4) Jahresber. f. 1872, 747.

nommen werden kann, daſs jedoch auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser die Reaction eben so stark eintritt, wie bei einer Probe mit $^1/_{10}$ mg. Er empfiehlt daher den Zusatz von 1 bis 3 Tröpfchen Bromwasser, wenn es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen Morphin handelt. Das bei dieser Morphinreaction auftretende Roth ist mit dem der Schwefelsäure-Veratrinreaction ohne Zucker sehr ähnlich; eine Verwechselung ist jedoch kaum möglich, da die Röthung des Veratrins durch Zucker aufgehoben wird, auch die auf Wasserzusatz verschwundene rothe Farbe beim Veratrin wieder hervorgerufen werden kann, wenn man concentrirte Schwefelsäure zusetzt, während dieſs beim Morphin nicht mehr möglich ist.

E. Almquist (1) hat die von Brunner (2) zur Nachweisung des *Digitalins* angewandte Pettenkofer'sche Gallenreaction auch auf andere Körper ausgedehnt und gefunden, daſs auſser Zucker und den Glycosiden auch noch Stärke, Dextrin, Inulin, Cellulose mit Galle und Schwefelsäure jene rothe Färbung geben und daſs man daher, da die übrigen Stoffe sehr häufig den Extracten und Decocten beigemengt sind, die Brunner'sche Reaction nur in dem Falle anwenden dürfe, wenn man das Glycosid vorher in reinem Zustande dargestellt habe.

O. Bach (3) empfiehlt zur Auffindung von *Aloë und ähnlichen Bitterstoffen* in Medicamenten, Liqueuren u. s. w. das folgende Verfahren. Man extrahirt die zur Trockene eingedampfte Flüssigkeit mit Alkohol und verdunstet die erhaltene Lösung unter Zusatz von Sand zur Trockene. Der erhaltene Rückstand wird hierauf gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt, die mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und in der Kälte mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul versetzt. Die Bitterstoffe von Coloquinten und Wermuth fallen sogleich als voluminöse Nieder-

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 515. — (2) Jahresber. f. 1873, 963. — (3) J. pr. Chem. [2] **9**, 188; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 457.

schläge aus, welche man durch rasches Filtriren trennt, wäscht und in Salpetersäure löst. Bei Gegenwart von Coloquinten bleiben in der gelb gefärbten Flüssigkeit unlösliche Flocken. Ist gleichzeitig Wermuth vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit braun und die Flocken sind nicht gut wahrzunehmen. Man fällt daher das Quecksilber durch überschüssiges Ammon und dampft das bei Gegenwart von Coloquinten schön gelbe, bei Gegenwart von Wermuth braune Filtrat zur Trockene und behandelt es noch warm mit Essigsäure, welche Wermuth löst, während Coloquinten zurückbleiben. Letztere geben mit concentrirter Schwefelsäure eine hochrothe, mit Fröhde'schem Reagens (1) eine kirschrothe Lösung. Die essigs. Lösung giebt beim Eindampfen einen braunen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer braungelben Flüssigkeit löst und mit Fröhde'schem Reagens eine braune, beim Rühren grün und endlich violett werdende Lösung giebt. — In der vom Quecksilberniederschlag abfiltrirten Lösung kann *Aloë und Enzian* enthalten sein. Man fällt das Quecksilber mit Ammoniak und versetzt das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von Baryumacetat. Entsteht ein Niederschlag, so ist Enzian zugegen; erscheint dagegen die Flüssigkeit orangeroth gefärbt, so deutet dieſs auf Gegenwart von Aloë. Wird dieselbe abgedampft, in wenig Wasser wieder gelöst, mit Kali und Traubenzucker versetzt, so färbt sie sich blutroth, wenn Aloë zugegen. Der Enzian haltende Niederschlag wird mit Alkohol extrahirt, verdunstet und mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, in der er sich gelb, oder mit Kalilauge behandelt, in der er sich schön goldgelb löst. Der beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Wasser erhaltene Rückstand kann die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, des Scammoniums, so wie der Jalappe enthalten. Zur Trennung dieser behandelt man mit Aether, wodurch Lärchenschwamm und Scammonium in Lösung gehen. Zur Trockene verdampft und mit Sodalösung in der

(1) Jahresber. f. 1866, 824.

Wärme behandelt wird Lärchenschwamm gelöst, der durch Säure wieder abgeschieden, mit Salpetersäure, worin er unlöslich und concentrirte Schwefelsäure, worin er sich orangefarben löst, nachgewiesen wird, während Scammonium unlöslich zurückbleibt, mit Salpetersäure zu einer gelben Masse aufquillt, in concentrirter Schwefelsäure sich orangefarben löst und beim Stehen eine blutrothe Farbe annimmt. Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Jalappenharz, welches mit Schwefelsäure eine Anfangs braune, nach einiger Zeit sich blutroth färbende Lösung bildet, welche den dem Jalappenharz eigenthümlichen aromatischen Geruch zeigt.

J. Macagno (1) benutzt das Verhalten einer Sublimatlösung beim Erwärmen mit Traubenzucker in neutraler oder schwach saurer Lösung zu Calomel reducirt zu werden, zu einer *volumetrischen Bestimmung des Traubenzuckers.* H. Schiff (2) bemerkt dazu, dafs die hierzu nöthigen Grundwerthe empirisch und entschieden unrichtig bestimmt wurden, und dafs nach Versuchen von Pasogli diese Reaction keineswegs zu einer quantitativen Methode geeignet ist.

J. M. Milne (3) führt die Bestimmung des *Fruchtzuckers im Rohrzucker* in der bekannten Weise aus, dafs Er 5 g desselben mit Wasser auszieht, die Lösung mit basisch-essigs. Blei versetzt, das Ganze auf 1 Volum von 100 cbcm verdünnt und von dieser Lösung nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter einen aliquoten Theil zur Titrirung mit Fehling'scher Lösung verwendet.

G. Krause (4) versetzt zur Bestimmung des *Traubenzuckers in der Rübe* den frisch geprefsten Rübensaft mit Bleiessig, filtrirt und entfernt das überschüssige Blei durch Einleiten von Kohlensäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, um jede noch so schwache Acidität des Saftes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 359 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 267. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 360. — (3) Chem. News 30, 104. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 244 aus Schweizerische Wochenschrift für Pharm. 1874, 17.

abfiltrirt und mit so viel kohlens. Natron versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt und hierauf etwa 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wieder filtrirt, die 90 bis 100° warme Flüssigkeit mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt und eine Stunde im Wasserbade digerirt. Der Niederschlag von Kupferoxydul wird gewaschen, getrocknet und durch einfaches Glühen in Kupferoxyd verwandelt. Bei der ganzen Operation hat man darauf zu achten, möglichst rasch zu arbeiten, um den Saft bald alkalisch zu erhalten, da bei einer schwachen Säuerung leicht eine Verwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker eintreten könnte.

L. Weifs (1) hat einige Beiträge über die quantitative *Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege* veröffentlicht. Er findet die Angabe der Lehrbücher, dafs die Werthe, welche man mit dem Saccharometer erhält, wenn man auf die „Teinte de passage" einstellt, identisch seien mit denjenigen, die man erhält, wenn man mit Natronlicht arbeitet und auf dunkel einstellt, unrichtig ist, sondern dafs die Drehungswinkel für Natronlicht und Teinte de passage sich verhalten wie 1 : 1·049. Die Angabe der Lehrbücher, bei der Umwandlung der beim Ablesen mit rothem Glas erhaltenen Werthe in solche auf Natronlicht sich des Factors 30 : 23 zu bedienen, ist ebenfalls nicht genau richtig, da derselbe von der Tiefe der Färbung des angewandten Glases abhängt. Für ein von Ihm angewandtes Glas war dieses Verhältnifs 1 : 0·86 oder 30 : 25·8. — Bei Zuckerbestimmungen im Harn mufs das Entfärben mittelst Bleiessig oder Thierkohle möglichst vermieden werden. Hellgefärbte Urine untersucht man am besten mit Natronlicht, stärker gefärbte mit rothem Glas und sehr intensiver Beleuchtung, sehr stark gefärbte geben auch ohne rothes Glas denselben Werth, wie mit diesem. — Für das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers findet Er die Zahl 66·064; Wild fand dieselbe mittelst Seines Polaristrobometers zu 66·417.

(1) Wien. Acad. Ber. (1874) 49, 98.

C. Scheibler (1) hat den von Ihm angegebenen Apparat (2) zur Bestimmung des theoretischen Rendements der *Rohzucker* noch bedeutend vereinfacht. Der neue Apparat besteht aus zwei Glaskölbchen, von denen das eine mit einem engen Glasrohr versehen ist, an deren unterem Ende ein weiteres, unten gerade abgeschnittenes kurzes Glasrohr angesetzt ist und das zur Aufnahme des aus einer dicken Filzscheibe bestehenden Filters dient. Das Filter ragt unten etwas aus dem Röhrenstückchen hervor, und die Röhre selbst wird mittelst eines Korks, der den Kolben nicht luftdicht verschliefsen darf, so tief eingesetzt, dafs die untere Filzfläche den möglichst flachen Boden des Kölbchens gerade berührt. Dieser Kolben sammt Zubehör dient als eigentlicher Auswaschapparat, während der mittelst eines Kautschukschlauchs in Verbindung gesetzte Kolben die Function des Saugapparats hat. Die Bestimmung selbst erfolgt in einfacher Weise durch successives Auswaschen des im Kölbchen befindlichen und abgewogenen Rohzuckers mit den von Scheibler früher (3) angegebenen Waschflüssigkeiten, welche der Reihe nach aus den Standgefäfsen durch eine zweite Röhre eingeführt und nach der Einwirkung durch Saugen in den zweiten Kolben übergeführt werden. Der ausgewaschene Zucker wird dann wie früher (3) angegeben bestimmt.

A. Heintz (4) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Bestimmung des *Zuckergehalts der Rüben* nach der indirecten Methode, indem man in dem einfach ausgeprefsten Saft den Zuckergehalt und im Rübenbrei den Saftgehalt bestimmt, leicht zu hoch ausfallen kann, weil in Folge endosmotischer Vorgänge innerhalb der Zellwand die Zellmembran eine zuckerärmere Lösung zurückhält. Directe Versuche, welche mit vollkommen erschöpftem Rübenmark und einer Zuckerlösung von bestimmtem Zuckergehalt angestellt wurden, ergaben auch das Resultat, dafs bei

(1) Dingl. pol. J. **211**, 277 aus Zeitschr. des Vereins für Rübenindustrie des deutschen Reichs **23**, 304. — (2) Jahresber. f. 1873, 967. — (3) Jahresber.f. 1872, 1030. — (4) Dingl. pol. J. **214**, 317; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 262.

mehrtägiger Digestion mit dem Rübenmark die wieder abgepreſste Zuckerlösung etwas zuckerreicher war, als vorher.

Ch. Viollette (1) theilt wiederholt Versuche (2) mit, welche zeigen, daſs der Coëfficient 0·9, welchen man zur Umwandlung der mit Schwefelsäure eingeäscherten Asche in den wahren Aschengehalt bei der Analyse des Zuckers gewöhnlich benutze, zu hoch sei, und daſs man mit weit gröſserer Genauigkeit bei Rohzuckeranalysen dafür den Coëfficienten 0·8 und bei sehr reinem Zucker sogar 0·7 substituiren müsse.

E. Boivin und D. Loiseau (3) haben beobachtet, daſs die Fehling'sche *Kupferlösung* mit destillirtem Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt Kupferoxyd absetzt und sich zum Theil mehr oder weniger entfärbt, daſs dagegen diese Entfärbung nicht stattfindet, wenn statt destillirtem Wasser Seinewasser genommen wird. Nach Ihren Versuchen liegt der Grund dieser Erscheinung in einer Dissociation der alkalischen Kupferlösung durch das reine Wasser, welche jedoch aufgehoben wird, wenn das Wasser eine kleine Menge löslicher Salze enthält.

Nach P. Lagrange (4) erhält man eine sehr haltbare, weder beim Kochen für sich noch mit Rohrzucker reducirt werdende Fehling'sche *Kupferlösung*, wenn man 10 Thl. reines Kupfertartrat in 400 Thln. caustischem Natron und 500 Thln. destillirtem Wasser löst und die Lösung 24 Stunden lang unter Ersatz des verdampften Wassers im Kochen erhält. Das Kupfertartrat bereitet man sich entweder durch doppelte Zersetzung des Kupfersulfats mit neutralem weins. Natron, oder dadurch, daſs man frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Kupferoxydhydrat in der nöthigen Menge weins. Natrons löst.

Cloëz (5) berichtet über das *Fecülometer* von Bloch, ein Instrument, um auf einfache Weise den Gehalt der *Stärke* an wirklichem *Stärkmehl* zu bestimmen.

(1) Compt. rend. **79**, 847; Ann. chim. phys. [5] **3**, 489. — (2) Jahresber. f. 1873, 1074. — (3) Compt. rend. **79**, 1263. — (4) Compt. rend. **79**, 1005. — (5) Dingl. pol. J. **211**, 397 aus Bull. de la Soc. d'Encouragement 1873, 553; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 337.

L. Bondonneau (1) bestätigt, dafs die Prüfung mit diesem Instrument gute Resultate gäbe, wenn entweder sehr reine oder sehr verunreinigte Stärke untersucht werde, dagegen ungenaue, wenn die Verunreinigungen 2 bis 3 Proc. betragen.

A. Hilger (2) hat vergleichende Versuche über die Bestimmung des *Stärkmehlgehalts* der Kartoffeln mittelst der Hurtzig'schen Waage und auf chemischem Wege angestellt und gefunden, dafs die nach Hurtzig erhaltenen Zahlen durchgehends um etwa $^1/_2$ Proc. zu hoch erhalten werden.

Pinchon (3) hat die zur Erkennung verschiedener *Faserstoffe* in Geweben und Gespinnsten dienenden Reactionen schematisch zusammengestellt.

R. Böttger (4) empfiehlt zur Erkennung von *Baumwolle in leinenen Geweben* ein Verfahren, das darauf beruht, dafs die Leinenfaser, wenn man sie in eine alkoholische Lösung von Corallin, hierauf in eine concentrirte wässerige Lösung von kohlens. Natron taucht und schliefslich mit Sodalösung mehrmals auswäscht, sich schön rosaroth färbt, während die Baumwollenfaser ungefärbt bleibt.

Nach E. Jacquemin (5) läfst sich zur Entdeckung von *Baumwolle in wollenen oder seidenen Geweben* die Eigenschaft der Chromsäure benutzen, sich mit der Wollen- und Seidenfaser zu verbinden, dagegen die Baumwollenfaser ungefärbt zu lassen.

E. Vitzebert (6) taucht zur Unterscheidung der Fasern des *neuseeländischen Flachses* von denen des *Hanfes* das zu untersuchende Gewebe einige Stunden in die wässerige Lösung einer Anilinfarbe, wäscht mit Wasser und untersucht den Stoff.

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 147; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 467. — (2) Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Hilger XVIII. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 341 aus N. Jahrb. Pharm. **40**, 60. — (4) Dingl. pol. J. **212**, 362 aus Jahresber. des phys. Vereins, Frankfurt a. M. 1872 u. 1873, S. 70; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 246. — (5) Compt. rend. **79**, 523; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 468. — (6) Bull. soc. chim. [2] **21**, 545; Chem. Centr. 1874, 570.

Die Fasern des neuseeländischen Flachses sind dann stark gefärbt, während die des Hanfes, Flachses u. s. w. weifs geblieben sind, was besonders deutlich nach dem Waschen des Gewebes mit Seifenwasser hervortritt.

Schlesinger (1) beschreibt das Aussehen der Faser von *Helecodea Leopoldii Lem.* und *Makrochordion tinctorium* unter dem Mikroskop und das Verhalten derselben zu den gebräuchlichsten Reagentien. Die Fasern der ersteren Pflanze schwellen mit Kupferoxydammoniak auf, drehen sich um die Achse und bilden Schlingen und Knoten, während sich ihr Inhalt löst; mit alkoholischer Jodlösung und dann mit Schwefelsäure behandelt nehmen sie eine gelbrothe Farbe an; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie rasch zersetzt; durch Salpetersäure färben sie sich gelblich; durch Natronlauge werden die einzelnen Fasern leicht von einander getrennt. Die Fasern der zweiten Pflanze blähen sich mit Kupferoxydammoniak auf, ohne jedoch ihre Form zu ändern; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie vollständig gelöst; mit Natronlauge schwillt die Zellwand stark auf und ihr Inhalt schrumpft zu einer feinen Linie zusammen, die mitunter sogar vollständig verschwindet.

E. Fleischer (2) bestimmt die in Fruchtsäften enthaltene *Weinsäure und Citronensäure* in folgender Weise. Man fällt den möglichst geklärten Saft mit Bleiessig (ist der Saft so schleimig, dafs er sich nicht filtriren läfst, so verdünnt man ihn mit dem gleichen Volum Alkohol und läfst einige Stunden stehen), wäscht den Niederschlag, welcher alle Weinsäure und Citronensäure, auch noch Aepfelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure enthält, mit wässerigem Alkohol aus, übergiefst ihn dann mit Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat, welches Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure enthält, aufserdem durch Farbstoff mehr oder weniger gefärbt ist, wird mit Schwefelammonium versetzt, dann mit Essigsäure angesäuert, wobei das sich bildende Schwefelblei stark

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 340 aus Journ. de Pharm. et Chim. [4] **18**, 161 und Chem. Centr. [3] **4**, 648. — (2) Dingl. pol. J. **214**, 175; Arch. Pharm. [3] **5**, 97.

entfärbend wirkt. Man fällt nun zunächst die Weinsäure durch essigs. Kali und Alkohol, hierauf durch Chlorcalcium und Ammoniak die Citronensäure. Der citronens. Kalk, dem noch äpfels. Kalk beigemengt ist, wird hierauf durch Auskochen mit Kalkwasser von letzterem, der darin löslich ist, getrennt, hierauf in Essigsäure gelöst, mit Bleizucker gefällt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Citronensäure acidimetrisch bestimmt. In einigen Säften ist auch *Traubensäure* enthalten, welche in den Weinsteinniederschlag eingeht. Zu ihrer Bestimmung wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniaklösung übersättigt und Chlorcalciumlösung hinzugefügt, wobei die Traubensäure als in Salmiak unlöslicher traubens. Kalk gefällt wird. Die Verfälschungen mancher Weinsteine mit Thon, Sand, Gyps u. dergl. lassen sich nach Ihm leicht dadurch erkennen, daſs man die zerriebene Substanz mit kalter Kalilauge digerirt, wodurch der Weinstein gelöst wird, während die erdigen Substanzen zurückbleiben.

A. Terreil (1) gründet auf die Absorption des Sauerstoffs durch eine alkalische Gerbsäurelösung eine Methode der *Gerbstoffbestimmung*. Er benutzt dazu eine in halbe cbcm eingetheilte Glasröhre von etwa 130 cbcm Inhalt, welche oben mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Der untere Theil ist ausgezogen und mit einem Glashahne versehen. Zwischen dem Nullpunkt der Theilung und dem Hahne befindet sich ein Raum von 20 cbcm, welcher zur Aufnahme der Kalilauge bestimmt ist. Die Röhre wird zuerst durch Saugen bis zum Nullpunkt mit Kalilauge gefüllt und 0·100 bis 0·200 g der abgewogenen und in Flieſspapier eingewickelten Substanz eingeschoben. Der Apparat wird dann geschlossen und durch Umdrehen und Schütteln die Substanz mit der Kalilauge in Berührung gebracht. Nach 24 Stunden ist die Operation beendet, man öffnet den Hahn unter Wasser und liest das absorbirte Sauer-

(1) Compt. rend. **78**, 690; Bull. soc. chim. [2] **21**, 261; Am. Chemist **4**, 454; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 362 (Corresp); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 243.

stoffvolumen ab, woraus sich, da nach Seinen Versuchen 0·100 g reine Gerbsäure 20 cbcm Sauerstoff absorbiren, der Gerbstoffgehalt des untersuchten Objects berechnen läfst. Das Princip dieser Methode wurde schon früher von Mittenzwey (1) angewandt.

M. Prud'homme (2) benutzt die Eigenschaft einer Chlorkalklösung, die Anilinfarben bei Gegenwart von Gerbsäure erst dann zu verändern, wenn aller Gerbstoff zerstört worden ist, zu einer volumetrischen *Gerbstoffbestimmung*. Als Anilinfarbe wendet man am besten das Methylgrün an, von welchem man 2 g in in 1 l Wasser löst; die Gerbstofflösung wird durch Auflösen von käuflichem Chlorkalk in seinem 10- bis 15fachen Volumen Wasser bereitet. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt man in ein Becherglas $^1/_4$ l Wasser und dazu 10 cbcm der Gerbstofflösung, setzt dann aus einer Bürette so lange Chlorkalklösung hinzu, bis die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe angenommen hat. Ist diefs eingetreten, so setzt man ein bestimmtes Volumen der Lösung des Anilingrüns hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit wird schmutzig grün, durch die weitere Einwirkung des Chlorkalks, den man tropfenweise so lange hinzugiefst, bis eine rein gelbe Nuance ohne Beimengung von Grün erreicht ist, aber heller. Man hat jetzt noch die Quantität von Chlorkalklösung zu bestimmen, welche zur Zerstörung der Farbe des Anilingrüns nothwendig ist, sowie den Versuch in derselben Weise mit einer reinen Tanninlösung von bestimmtem Gehalt auszuführen, um daraus den Gerbstoffgehalt berechnen zu können. Da die gewöhnlichen Gerbstoffe des Handels auch noch andere organische Substanzen enthalten, welche durch Chlorkalk verändert werden, so fällt Er in einer andern Quantität der Gerbstofflösung die Gerbsäure durch eine vorher annähernd zu ermittelnde Quantität Anilingrünlösung als Farblack aus und titrirt in dem Filtrat in der angegebenen Weise mit Chlorkalk. Man erhält so, wenn man festgestellt hat, wie viel Tannin noth-

(1) Jahresber. f. 1864, 680. — (2) Bull. soc. chim. [2] 21, 169.

wendig ist, um eine bestimmte Menge Anilingrün zu fällen, diejenige Anzahl verbrauchter cbcm der Chlorkalklösung, welche zur Oxydation der fremden organischen Stoffe nothwendig war.

E. Schmidt (1) hat die Methode der *Gerbsäurebestimmung* von Pribram (2) modificirt und dieselbe in eine volumetrische Bestimmung umgewandelt. Er bedient sich einer Bleizuckerlösung (dargestellt durch Auflösen von 40 g neutralem Bleiacetat in 400 g Alkohol von 92° und Verdünnen mit Wasser zu 1 l), welche auf eine alkoholisch-wässerige Tanninlösung von bestimmtem Gehalt (10 g im Liter) eingestellt ist und von welcher aus einer Bürette zu der gerbstoffhaltenden und auf 60° erwärmten Lösung so lange hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, was man durch die Bildung von gelbem Jodblei beim Zusammenbringen eines Tropfens mit Jodkalium leicht erkennen kann. Zur Darstellung der gerbstoffhaltenden Lösung wird eine abgewogene Menge der gröblich gepulverten Rinde u. s. w. zunächst mit Wasser von 50 bis 60° erschöpft, das Filtrat zur Trockene verdampft und der zurückbleibende Extract in 40 g 92-grädigem Alkohol aufgenommen und die Lösung hierauf mit Wasser auf 100 cbcm verdünnt. Man erreicht auf diese Weise eine Trennung der harzigen und gummiartigen Bestandtheile; der Gerbsäure sind nur noch lösliche organische Salze und Extractivstoffe beigemengt. Da jedoch auch diese unter Umständen das Bleiacetat zu fällen vermögen, so sucht Er eine angenäherte Bestimmung dieser fremden, durch Bleizucker fällbaren Substanzen dadurch zu erreichen, daſs Er gleiche Mengen der unreinen Gerbstofflösung und einer reinen Tanninlösung von etwas geringerem Gerbsäuregehalte unter ganz gleichen Umständen und in gleichen Apparaten mit Thierkohle behandelt, wodurch ein Theil der Gerbsäure absorbirt wird, die fremden Substanzen aber nicht zurückgehalten werden sollen. Nimmt man an, daſs in beiden Fällen gleich viel Gerbsäure absorbirt wird, so giebt der Mehrverbrauch von Bleizucker-

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 256. — (2) Jahresber. f. 1866, 821.

lösung bei der unreinen Gerbstofflösung gegenüber der reinen Tanninlösung ziemlich angenähert die Menge der fremden Bestandtheile an.

Pavesi und Rotondi (1) haben die von Fleck (2) und Wolff (3) vorgeschlagene Methode der *Gerbsäurebestimmung,* den Gerbstoff mit essigs. Kupfer zu fällen, gleichfalls zur gewichts- als auch maſsanalytischen Bestimmung des Tannins angewandt. Sie finden, daſs um 1 Thl. Kupfer in der Form von Tannat abzuscheiden, 1·81 Thl. Tannin erforderlich sind (nach Fleck 1·76 Thl., nach Wolff 1·67 Thl.). Wird jedoch das Kupferacetat in einem geringen Ueberschuſs von kohlens. Ammoniak gelöst und diese ammoniakalische Lösung zur Fällung von Tannin verwendet, so werden zur Ausfällung von 1 Thl. Kupfer 2·81 Thl. Tannin gebraucht. Der in der ammoniakalischen Kupferlösung entstehende Niederschlag hat nach Ihnen die Formel $C_{14}H_4Cu_2(NH_4)_2O_9 + H_2O$. H. Schiff (4) bemerkt dazu, daſs die geringe Uebereinstimmung, welche oft die mittelst einer und derselben tannimetrischen Methode erhaltenen Resultate zeigen, ohne Zweifel ihren Grund in der wechselnden Zusammensetzung des zum Vergleich angewandten Tannins hat und schlägt daher vor, die reine Digallussäure, wie sie mittelst einer weingeistigen Lösung von Gallussäure und Arsensäure erhalten wird, als Vergleichungsobject in Anwendung zu bringen. Hat das mit essigs. Kupfer gefällte Tannat die Zusammensetzung $C_{14}H_4Cu_3O_9$, so verlangt 1 Thl. Kupfer gerade 1·70 Thl. und in ammoniakalischer Lösung 2·81 Thl. Digallussäure.

Muntz und Ramspacher (5) haben die von Hammer (6) entdeckte *Tanninbestimmungsmethode* mit wenigen Modificationen aufs Neue in Anwendung gebracht. Dieselbe beruht darauf, daſs eine Tanninlösung durch Haut filtrirt alles Tannin hinter-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 590 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 194. — (2) Jahresber. f. 1867, 868, Anmerk. — (3) Ebendas. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 590 (Anmerk.). — (5) Dingl. pol. J. **214**, 74; Compt. rend. **79**, 380; Bull. soc. chim. [2] **22**, 241. — (6) Jahresber. f. 1860, 679.

läfst, während die anderen löslichen Substanzen hindurchgehen. Wenn man daher gleiche Quantitäten einer in dieser Weise filtrirten und einer nicht filtrirten Gerbstofflösung verdampft und das Gewicht des ersten Rückstandes von dem des zweiten abzieht, so giebt die Differenz die Menge des von der Haut zurückgehaltenen Tannins. Zur Ausführung dieser Versuche bedienen sie sich einer kleinen Zinktrommel von ca. 6 cm Durchmesser, auf welcher die in Wasser geweichte und abgespälte Haut aufgespannt wird; die andere Seite der Trommel hat einen durchbohrten Boden, in welchem eine Kautschukröhre von $1^1/_2$ bis 2 m Länge steckt und die in einen Trichter endigt. Durch diesen Trichter wird die Tanninlösung so eingegossen, dafs der ganze Apparat erfüllt wird, wonach unter dem Druck dieser Flüssigkeitssäule das Filtriren vor sich geht.

C. Estcourt (1) findet, dafs die Löwenthal'sche Methode zur Bestimmung der *Gerbsäure* im Thee nicht anwendbar ist, da der Thee aufserdem noch eine beträchtliche Quantität Gallussäure enthält. Er hat dieselbe daher so modificirt, dafs Er zuerst in einer bestimmten Theelösung den Gerbstoff durch Kaliumpermanganatlösung, verdünnte Schwefelsäure und Indigolösung bestimmt, dann in einer gleich grofsen Quantität derselben Lösung die Gerbsäure durch Leimlösung fällt und das Filtrat aufs Neue mit Chamäleon und Indigolösung titrirt. Der Unterschied zwischen beiden Bestimmungen giebt dann die Gerbsäure allein. Er theilt dann noch Versuche mit, welche beweisen, dafs mindestens 30 Proc. von sogenanntem reinem Tannin durch Leimlösung nicht fällbar sind, so dafs es scheint, als ob diese Menge gar keine Gerbsäure ist, oder dafs mehr als 30 Proc. der gebildeten Verbindung in der gewöhnlich gebrauchten Flüssigkeitsmenge löslich sind.

H. R. Procter (2) giebt an, dasselbe Verfahren schon früher angewendet zu haben, ohne jedoch brauchbare Resultate zu erhalten, weil eben die Gerbsäureleimverbindung in über-

(1) Chem. News **29**, 109. — (2) Chem. News **30**, 51.

schüssiger Leimlösung nicht unbeträchtlich löslich ist, und schlägt vor, statt mit Leimlösung auszufällen, eine bestimmte Menge der Gerbstofflösung mit gröblich geraspelter gereinigter Haut zur Absorption der Gerbsäure 4 Stunden lang in Berührung zu lassen. Es entspinnt sich darüber eine Discussion zwischen den beiden Autoren (1).

K. Cranf (2) benutzt zur Erkennung der Reinheit verschiedener *ätherischer und fetter Oele* die Cohäsionsfiguren, welche beim Fallenlassen eines einzelnen Tropfens auf eine Wasserfläche entstehen.

M. Burstyn (3) versetzt zum Nachweis von *Terpentinöl* oder *Rosmarinöl in fetten Oelen* dieselben mit dem gleichen Volum 90procent. Alkohols, schüttelt tüchtig durch und hebt nach mehrstündigem Stehen die klare alkoholische Lösung, welche neben den vorhandenen freien Säuren den gröfsten Theil der flüchtigen ätherischen Oele enthält, ab und destillirt auf dem Wasserbade. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe des flüchtigen Oels mit über, welches durch eine entstehende Trübung auf Zusatz von Wasser erkannt werden kann, wenn nicht weniger als 0·1 Volumproc. des flüchtigen Oels im Alkohol gelöst sind. Ist die Menge des flüchtigen Oels geringer, so läfst sich die Gegenwart von Terpentinöl oder Rosmarinöl durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure erkennen, indem an der Trennungsschichte beider Flüssigkeiten sofort eine deutlich rosenrothe Färbung eintritt. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs wenn die alkoholische Lösung nur $^1/_{10000}$ ätherisches Oel enthält, dasselbe noch nachgewiesen werden kann.

Ein T. A. in den „Chemical News" (4) bestimmt einen Zusatz von *fettem Oel zu Citronenöl* durch Verseifen des letzteren mit alkoholischem Kali, Abscheiden der Fettsäure durch verdünnte Schwefelsäure und Zusammenschmelzen mit einer abgewogenen Menge Wachs.

(1) Chem. News **30**, 68 u. 78. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 242 aus American Journal of Pharmacy. — (3) Dingl. pol. J. **214**, 300. — (4) Chem. News **30**, 298.

K. Calmberg (1) giebt an, dafs bei der Prüfung des *Pfeffermünzöls* mit Jod auf seine Reinheit die Mengenverhältnisse wesentlich in Betracht kommen und dafs bei viel Jod und wenig Oel stets unter Erhitzung Dämpfe entwickelt werden, auch wenn das Oel vollkommen rein gewesen sei.

F. A. Flückiger (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei der *Prüfung ätherischer Oele* die complicirte Natur mancher derselben den Werth von optischen und farbigen Reactionen sehr beeinträchtige, dafs man jedoch mittelst derselben eine bestimmte Sorte Oel scharf und sicher zu charakterisiren vermöge. Er zeigt diefs an dem *Pfeffermünzöl*. Dasselbe giebt mit wenig Salpetersäure versetzt eine grüne oder blaue, in hohem Grade fluorescirende Flüssigkeit, mit wasserfreiem Chloral nimmt es, wie schon John (3) gefunden hatte, eine braune oder grüne Farbe an. Werden die Proben mit mehreren Sorten Pfeffermünzöl angestellt, so ist es überraschend, wie hier die Reactionen der Salpetersäure oder des Chlorals auseinander gehen. Zwei Sorten Pfeffermünzöl, die sich gegen Salpetersäure ganz gleich verhielten, zeigten ein ganz verschiedenes Verhalten beim Zusatz von Chloral. Nimmt man andere Reactionen, etwa mit concentrirter Schwefelsäure oder Brom vor, so zeigen sich auch hier wieder Eigenthümlichkeiten der Färbung, welche es gestatten, ein Pfeffermünzöl scharf von einem anderen zu unterscheiden.

Nach Wayne (4) ist das sicherste Mittel zur Entdeckung einer Verfälschung des *Copaivabalsams mit Ricinusöl* Petroleumäther, welcher den reinen Balsam völlig löst, das Ricinusöl aber ungelöst zurückläfst.

H. Hager (5) versetzt zur Prüfung des *flüssigen Storax* auf eine Verfälschung mit *Terpentin* in einem Reagirglas mit der Hälfte seines Volumens absoluten Alkohols, bewirkt die

(1) Arch. Pharm. [3] **5**, 127. — (2) N. Rep. Pharm. **23**, 291. — (3) Jahresber. f. 1873, 470. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 347 aus Americ. Journ. of Pharm. [4] **3**, 326. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 247 aus Pharm. Centralhalle **15**, 161.

Mischung durch Schütteln und schüttelt nun mehrmals mit dem mehrfachen Volumen Petroleumäther aus. Beim Verdampfen des letzteren bleibt, wenn der Storax rein, ein farbloser, bläulich opalisirender Rückstand von angenehmem Geruch; bei Gegenwart von Terpentin ist er gelblich und von unverkennbarem Geruch nach Terpentin. Der Verdampfungsrückstand beträgt bei gutem flüssigem Storax ca. 50 Proc., geht er über diese Menge, so ist derselbe einer Verfälschung verdächtig.

E. Biltz (1) veröffentlicht eine ausführliche kritische Besprechung der *Prüfung von Arzneimitteln* und zeigt die Unzulänglichkeit und zu Irrthümern veranlassende Fassung des Textes der Pharmacopöe an den Beispielen Jod- und Bromkalium. Die ausführliche Abhandlung gestattet keinen Auszug.

A. H. Allen (2) hat Seine früheren (3) Untersuchungen über die Verfälschung von *Kaffee* und *Thee* vervollständigt und zusammengestellt. Zur Prüfung des *Kaffees* auf Cichorie, Caramel, gebrannte Cerealien und ähnliche Surrogate schlägt Er folgende Versuche vor. 1) Aufstreuen des Pulvers auf die Oberfläche von kaltem Wasser. Der gemahlene Kaffee bleibt in Folge seiner Fettigkeit auf der Oberfläche, während die Cichorie, Caramel u. s. w. entweder rasch zu Boden sinken, oder in dem Wasser sich lösen und ihm eine braune Farbe ertheilen. 2) Mikroskopische Prüfung des so erhaltenen Niederschlags, so wie eines Originalmusters. 3) Bestimmung der Asche und Untersuchung derselben auf Kieselsäure und Eisen. Reiner Kaffee darf nicht mehr als 4·5 Proc. Asche enthalten und muſs dieselbe fast vollkommen frei von Kieselsäure sein. Auch die Menge der in Wasser löslichen Asche ist beim Kaffee (ca. 80 Proc.) und der Cichorie (ca. 34 Proc.) sehr verschieden. 4) Bestimmung des spec. Gewichts eines unter bestimmten Verhältnissen gemachten wässerigen Auszuges desselben. Die wässerigen Infusionen der Cichorie und ähnlicher süſser Wurzeln, so wie der

(1) Pharm. Arch. [3] **4**, 216; **5**, 144 u. 481. — (2) Chem. News **39**, 129, 140, 167, 189, 221; **40**, 2. — (3) Jahresber. f. 1878, 973.

gebrannten Cerealien haben ein erheblich gröfseres spec. Gewicht, als der Auszug von reinem Kaffee. 5) Kochen der Probe mit Wasser und Thierkohle und Prüfung des Filtrats nach dem Erkalten auf Stärkemehl mittelst Jodlösung, um einen Zusatz von gebrannten Cerealien nachzuweisen. Aufserdem kann das fast drei Mal so starke Färbungsvermögen der Cichorie als des gebrannten Kaffees zur Unterscheidung und Erkennung derselben benutzt werden. Der *Thee* wird gewöhnlich mit mineralischen Substanzen (Sand, Eisenfeile u. s. w.), so wie mit ausgelaugten und wieder getrockneten Theeblättern, mit den Blättern anderer Pflanzen, mit gerbstoffhaltigen Stoffen (Catechu u. s. w.) verfälscht. Von diesen sind die mineralischen Beimengungen leicht nachzuweisen. Zur Erkennung eines Zusatzes von ausgezogenen Theeblättern benutzt Er die Bestimmung des Tannin-, Gummi- und Theïngehaltes, so wie die Aschenmenge und des in Wasser löslichen Theiles derselben. Er hat dabei eine neue Methode der *Gerbsäurebestimmung im Thee* angegeben, welche darauf beruht, dafs durch essigs. Blei die adstringirenden Substanzen so vollständig ausgefällt werden, dafs auf Zusatz einer mit Ammoniak versetzten Ferridcyankaliumlösung keine Färbung mehr eintritt, während ein Tropfen dieses Reagenses bei Gegenwart von $^{1}/_{100}$ mg Tannin noch eine deutlich rothe Färbung hervorbringt. Mittelst dieser Methode hat Er den mittleren Tanningehalt eines unverfälschten schwarzen Thees = 10 Proc. gefunden und nie mehr als 1·5 Proc. Abweichung nach oben oder unten beobachtet. Den Gummigehalt bestimmt Er durch Verdampfen des wässerigen Auszuges zum Extract, Ausziehen desselben mit Methylalkohol haltendem Weingeist, Lösen der zurückbleibenden Masse in heifsem Wasser, Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, Wägen des Rückstandes, Verbrennen und Wiederwägen desselben. Der Verlust entspricht dann dem Gummi. Das *Theïn* ermittelt Er dadurch, dafs Er den feingepulverten Thee mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem dünnen Teige anmacht und einige Stunden unter beständigem Umrühren stehen läfst, hierauf die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne bringt, mit kochendem Benzol wiederholt auszieht, das Benzol abdestillirt

und den aus unreinem Theïn bestehenden Rückstand in heifsem Wasser löst und daraus umkrystallisirt. Es ist ferner wichtig, die Menge des beim Ausziehen des Thees mit heifsem Wasser ungelöst bleibenden Theiles zu bestimmen, indem dieser Rückstand bei einem unverfälschten grünen Thee nie über 50 Proc., bei einem schwarzen Thee nie über 60 Proc. beträgt und nur bei einem mit ausgelaugten Theeblättern verfälschten gröfsere Zahlen ergiebt. Auch die Bestimmung des Aschengehaltes und besonders des in Wasser löslichen Theiles derselben ist ein werthvolles Mittel zur Unterscheidung eines reinen Thees von einem gefälschten. Er hat zu diesem Zweck in einer Tabelle den Procentgehalt einer Reihe von Theesorten und getrockneter Blätter anderer Pflanzen an Gesammtasche und in Wasser löslicher Asche zusammengestellt, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Ein reiner Thee enthält im Mittel 5·75 Gesammt- und 3·34 lösliche Asche, ein ausgelaugter Thee nur 4·3 Gesammt- und 0·52 lösliche Asche. Eine Beimengung von Blättern anderer Pflanzen läfst sich am besten durch botanische und mikroskopische Untersuchung feststellen; ein Zusatz von Catechu und anderen adstringirenden Stoffen läfst sich, wenn im Ueberschufs vorhanden, durch den abnorm hohen Procentgehalt an Tannin entdecken; Farbstoffe, wie Indigo, Berlinerblau u. s. w., welche häufig zur Färbung des grünen Thees verwendet werden, können durch Abschlämmen mit Wasser und durch die bekannten Reactionen auf diese Stoffe leicht nachgewiesen werden. Am Schlusse dieser Abhandlungen giebt Er noch eine Zusammenstellung von Analysen einer Anzahl reiner Theesorten, so wie die procentische Zusammensetzung von Theeasche vor und nach dem Ausziehen mit Wasser.

J. R. Leebody (1) bestimmt den Gehalt des *Kaffees an Cichorie* auf colorimetrischem Wege. Er zieht 1 g des zu untersuchenden Kaffees und 1 g einer Probemischung aus gleichen Theilen Kaffee und Cichorie vollständig mit Wasser aus, bringt

(1) Chem. News **30**, 243.

beide Lösungen auf gleiches Volumen und vergleicht nun in einem Colorimeter, wie viel cbcm der Probelösung mit der entsprechenden Menge destillirten Wassers versetzt dieselbe Farbe geben, wie 50 cbcm der zu prüfenden Kaffeelösung. Sind A cbcm verbraucht und ist die färbende Kraft der Cichorie m mal gröfser als die des Kaffees, so erhält man den Procentgehalt (x) der Cichorie nach folgender Gleichung :

$$x = A \frac{m + 1}{m - 1} - \frac{100}{m - 1}$$

und wenn man m = 3 setzt :

$$x = 2A - 50.$$

In der polytechnischen Gesellschaft zu Berlin (1) wurde die Frage, auf welche Weise der Zusatz von *Cichorie im gekochten Kaffee* zu erkennen sei, dahin beantwortet, dafs der braune Farbstoff der Cichorie durch Eisenoxydsalze nicht gefällt werde, während derjenige des Kaffees durch schwefels. Eisenoxyd blattgrün gefärbt und theilweise in blaugrünen Flocken niedergeschlagen werde. Bei einem gemischten Aufgufs behält daher die über dem durch Eisenoxydsalze hervorgebrachten Niederschlag stehende Flüssigkeit eine bräunlich-gelbe Farbe.

A. Vigener (2) berichtet über eine mit Ricinussamen stattgefundene Verfälschung des *Leinöls* und über die Nachweisung dieser Verfälschung.

A. H. Allen (3) bespricht die Verfälschungen des *Senfmehls* und deren Erkennung. Ein Zusatz von Weizenmehl u. s. w. läfst sich leicht durch die Bildung von Jodstärke nachweisen, Curcuma wird unter dem Mikroskop und durch die Borsäurereaction, sowie durch die fluorescirenden Eigenschaften der weingeistigen Lösung, Gummigutt dadurch, dafs es durch Alkalien geröthet wird, Cayennepfeffer gleichfalls durch das Mikroskop und durch den beifsenden Geschmack des alkoholischen Extracts,

(1) Dingl. pol. J. **211**, 78. — (2) Arch. Pharm. [3] **4**, 495. — (3) Chem. News **30**, 116.

mineralische Zusätze durch Einäscherung leicht erkannt. Ueber die Ausdehnung der Verfälschung läfst sich durch Bestimmung des fetten Oels, das bei reinem Senfmehl 35 bis 36 Proc. beträgt, annähernd Aufschlufs erhalten.

R. Ulbricht (1) hat die bei der *Weinanalyse* gebräuchlichen analytischen Methoden einer Experimentalkritik unterzogen.

E. Duclaux (2) beschreibt ein neues Verfahren zur Untersuchung und Bestimmung des *Alkoholgehaltes in Weinen.* Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dafs wenn Wasser mit Alkohol versetzt wird, zugleich die Dichtigkeit und die Oberflächenspannung der erhaltenen Mischungen vermindert wird, so dafs die Zahl der Tropfen zunimmt, welche dieselben liefern, wenn man sie langsam durch eine bestimmte Oeffnung von constanter Weite ausfliefsen läfst. Er verwendet zu diesem Zwecke eine Tropfenzählpipette von 5 cbcm Inhalt, welche mit der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit gefüllt wird. Man läfst nun ausfliefsen, indem man dabei die Tropfen zählt und berechnet daraus die Stärke des Weingeistes mit Hülfe von Tabellen, welche für verschiedene Temperaturen entworfen wurden. Bei der Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine kann man die Destillation umgehen und sie einfach durch den Tropfenzähler fliefsen lassen, da Er beobachtet hat, dafs die Oberflächenspannung einzig und allein von dem Alkoholgehalt abhängt. Er hat ferner beobachtet, dafs wenn den alkoholischen Mischungen Spuren organischer Substanzen von hohem Molekulargewicht, wie höherere Alkohole, Aether, Ester u. s. w., zugesetzt werden, die Zahl der Tropfen erheblich zunimmt, so dafs auch in dieser Richtung der Tropfenzähler zur Verfolgung von Reactionen angewendet werden kann. — J. Salleron (3) nimmt die Priorität, die Capillarerscheinungen zu quantitativen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 77 unter Verweisung auf die Originalabhandlungen Annalen der Oenologie **3**, 44; **4**, 1. — (2) Compt. rend. **78**, 951; Dingl. pol. J. **212**, 259. — (3) Compt. rend. **78**, 1147; Dingl. pol. J. **214**, 339.

Bestimmungen benutzt zu haben, für sich in Anspruch, indem Er schon 1861 die Gesetze, unter welchen das Ausfliefsen von Flüssigkeiten in Tropfen stattfinde, entwickelt und auf die Anwendung, welche man davon zur Bestimmung des Alkohols in Weinen machen könne, hingedeutet habe. Sein Verfahren, das Er damals angegeben habe, beruhte auf der Bestimmung des Gewichtes einer bestimmten Anzahl, gewöhnlich von 20 Tropfen.

Sonnex (1) gründet eine sichere Unterscheidung des *Traubenweins* von *Obstwein* auf die Thatsachen, dafs kein Traubenwein so viel Kali enthält, dafs der Ueberschufs, welcher sich nicht als Ditartrat darin befindet, eben so viel beträgt als dieses und dafs der Aepfel- oder Birnwein gar kein Ditartrat enthält. Man verdunstet eine Probe (100 g) filtrirten Weins zum Extract und behandelt dasselbe nach dem Erkalten mit einer kalt gesättigten Lösung von Weinstein, sammelt den zurückbleibenden Weinstein auf einem tarirten Filter, trocknet und wiegt ihn. Eine zweite Probe wird eben so behandelt, nur mit dem Unterschiede, dafs man vorher dem Wein 1 g trockenes Natriumbitartrat zusetzt. Das erste Gewicht giebt den vorhandenen Weinstein, das zweite sämmtliches im Wein enthaltene Kali; dieses letztere Gewicht darf sich, wenn der Wein rein ist, nicht bis zum doppelten des ersten erheben.

Nach Pavesi und Rotondi (2) ist zur Bestimmung des relativen *Säuregehalts* in *Wein, Most, Milch* u. s. w. Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator allen anderen alkalischen Flüssigkeiten vorzuziehen, indem es bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht erfordert. Sie (3) haben zu diesem Zwecke die Löslichkeit des Kalks in Wasser aufs Neue bestimmt mit folgenden Resultaten :

Temp.	Kalk in 1 ccm Lösung	Diff. für 1°	Th. Wasser auf 1 Th. CaO
18°	0·0012717		785
		0·000005	
19·5	0·0012387		806
		0·000003	
23	0·0012277		814.

(1) Dingl. pol. J. **214**, 424 aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1874, Nr. 40. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 591 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 336. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 817 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 462.

Werden obige Werthe auf Weinsäure bezogen, so entspricht 1 cbcm gesättigtes Kalkwasser :

bei 13° = 0·00340 g, bei 19·5° = 0·00332 g,
bei 28° = 0·00329 g und bei 15° sind 30 cbcm Kalkwasser = 0·1 g Weinsäure.

Bei gefärbten Weinen und Mosten, wo die Angabe des Neutralisationspunktes durch den Indicator weniger genau ist, läſst sich derselbe durch das Auftreten einer groſsflockigen Trübung erkennen. Bei der Bestimmung des Säuregehalts der Milch muſs das Caseïn vorher durch Zusatz von fein gepulvertem Kochsalz coagulirt werden (1).

E. J. Maumené (2) berichtet über eine von E. Grassi angewandte Bestimmungsmethode des *Gerbstoffgehaltes in Weinen.* Ein bestimmtes Volumen Wein wird mäſsig mit Alkohol verdünnt und mit caustischem Baryt und wenig Chlorammonium versetzt, erhitzt und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wird zuerst mit Alkohol, hernach mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf mit verdünnter heiſser Schwefelsäure zersetzt und mit Permanganatlösung titrirt. — Ein ähnliches Verfahren wendet auch Grassi (3) zur directen Bestimmung des *Weinfarbstoffes* (Oenocyanin) an. Der Farbstoff wird mittelst Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, der Farbstoff mittelst Schwefelsäure ausgezogen und mit Permanganatlösung titrirt. H. Schiff (3), welcher darüber berichtet, macht auf unterlassene Vorsichtsmaſsregeln aufmerksam und glaubt, daſs diese Bestimmungen viel zu hoch ausfallen.

E. B. Shuttleworth (4) bestätigt die von Lapeyrère (5) zur Erkennung einer *künstlichen Färbung* mit Blauholzextract speciell beim *Portwein* gemachten Angaben. Zur Erkennung von Fuchsin bedient Er sich auſser der von Phipson (6) em-

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 194. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 41. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 359 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 243. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 466 aus Am. Journ. of Pharm. [4] 4, 334. — (5) Jahresber. f. 1871, 966. — (6) Jahresber. f. 1869, 955.

pfohlenen spectroskopischen Prüfung auch noch der von Romei (1) vorgeschlagenen Behandlung mit Amylalkohol. Nach Seinen Beobachtungen wird der Farbstoff des ächten Portweins nicht vom Amylalkohol aufgenommen; man braucht daher denselben nicht mit Bleiessig zu fällen, sondern kann direct mit Amylalkohol schütteln.

E. Duclaux (2) hat Untersuchungen über den Farbstoff der Rothweine angestellt und denselben mit drei Farbstoffen verglichen, welche gewöhnlich zur *künstlichen Färbung der Rothweine* angewandt werden. Zur Erkennung einer Färbung mit Malvenblüthe bedient Er sich der Einwirkung des Sauerstoffs, wodurch der Farbstoff der Malvenblüthe immer löslicher, der des Weins immer unlöslicher wird. — Zur Nachweisung der Cochenille benutzt Er die von Phipson (3) vorgeschlagene spectroskopische Untersuchung. — Zur Entdeckung des Farbstoffes der Kermesbeere (Phytolacca decandra) wendet Er nascirenden Wasserstoff an, wodurch der genannte Farbstoff sofort entfärbt, der des Weines nur langsam verändert werden soll.

E. Jacquemin (4) macht darauf aufmerksam, dafs mit Chromsäure gefärbte Wolle in manchen Fällen zur Erkennung einer *künstlichen Weinfärbung* benutzt werden kann. Eine solche Wolle mit natürlichem Wein gekocht nimmt stets eine charakteristisch hellbraune Farbe an, einerlei, woher der Wein stammt. — Die Anilinfarben werden mit ihren ursprünglichen Farben aufgenommen, ohne dafs durch das Gelb der Chromsäure eine Abschwächung des Farbentones bemerkbar wird. — Cochenillelösung ist ohne Einwirkung, Brasilienholzextract bewirkt eine dunkelweinrothe, Campecheholzextract eine braune bis schwarzbraune, eine Mischung der beiden eine eisengraue bis schwarze Färbung.

Boussingault (5) findet, dafs die Blaufärbung der Guajaktinctur durch *Kirschwasser*, eine Reaction, die man zur Un-

(1) Jahresber. f. 1872, 922. — (2) Compt. rend. 78, 1159; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 1159. — (3) Jahresber. f. 1869, 955. — (4) Compt. rend. 79, 523; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 465. — (5) Compt. rend. 79, 832.

terscheidung des ächten vom nachgemachten vorgeschlagen hat, nur dann eintritt, wenn dasselbe Spuren von Kupfersalzen enthält. Reiner Alkohol von 55° mit einer Spur Kupferacetat versetzt färbt sich nach 2 Minuten mit Guajaklösung blau; diese Reaction tritt momentan ein, wenn man demselben etwas Terpentinöl oder Blausäure zugesetzt hat.

S. Dana Hayes (1) giebt, ohne jedoch specielle Methoden anzuführen, an, dafs man die Reinheit und Unverfälschtheit alkoholischer Getränke, wie Wiskey, Brandy u. s. w. durch vergleichende Untersuchungen mit als rein bekannten Getränken dieser Art sehr gut feststellen könne.

Dragendorff (2) theilt Seine in Gemeinschaft mit Kubicki (3) und Jundsill gemachten Erfahrungen bei der Aufsuchung von *Bitterstoffen im Bier* ausführlich mit, unter Beifügung einer Tabelle, welche die Reactionen der isolirten Bitterstoffe übersichtlich zusammengestellt enthält.

M. Löwit (4) hat die von Brunner (5) und Schukoffsky (6) angewandten Methoden zur Bestimmung des *Fettgehaltes der Milch* mit einem Verfahren von Hoppe-Seyler (7), nach welchem das Caseïn in Natronlauge gelöst und das freigemachte Fett in Aether aufgenommen wird, einer vergleichenden Prüfung unterzogen und gefunden, dafs die nach Brunner und Hoppe-Seyler erhaltenen Zahlen mit wünschenswerther Genauigkeit übereinstimmen, dagegen die nach Schukoffsky erlangten Zahlen zu klein ausfallen, weil, wie Er sich noch durch besondere Versuche überzeugte, ein Theil des Fettes im Caseïnniederschlag sitzen geblieben war.

J. Horsley (8) bestimmt den *Fettgehalt der Milch* in der Weise, dafs Er in eine etwa 11 Zoll lange, an ihrem oberen offenen Ende eingetheilte Glasröhre 15 cbcm der zu unter-

(1) Am. Chemist **5**, 126. — (2) Dingl. pol. J. **214**, 233; Arch. Pharm. [3] **4**, 293 u. 389. — (3) Jahresber. f. 1873, 976. — (4) Arch. f. Physiologie **9**, 65; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 463. — (5) Jahresber. f. 1873, 975. — (6) Jahresber. f. 1872, 945. — (7) Hoppe-Seyler, Handbuch, 3. Aufl., S. 368. — (8) Chem. News **29**, 224.

suchenden Milch bringt, hierauf eine gleich grofse Menge Aether hinzusetzt und fünf Minuten lang unausgesetzt schüttelt. Eine gleiche Quantität Weingeist wird jetzt hinzugesetzt, wieder fünf Minuten lang geschüttelt und einige Zeit ruhig stehen gelassen, wobei sich das Fett als eine ölige Schicht oben ansammelt und mittelst der in der Röhre angebrachten Theilung direct abgelesen, oder auch mittelst einer Pipette herausgenommen und gewogen werden kann. Das bei dieser Operation sich abscheidende Caseïn kann durch Filtration getrennt und im Filtrat der Milchzucker und die Salze in bekannter Weise bestimmt werden.

J. A. Wanklyn (1) benutzt zur Bestimmung des *Fettgehaltes der Milch* eine Platinschale, in welcher die Milch zur Trockne verdampft wird und in welche zur nachherigen Extraction des Fettes mit Aether ein umgekehrter kleiner Trichter eingesetzt werden kann.

Nach J. M. Merrick (2) berechnet man den *Wasserzusatz zu Milch* am besten aus dem Procentgehalt an Caseïn und Fett, indem man nach Chandler annimmt, dafs eine normale Milch 7·5 Proc. dieser beiden Bestandtheile enthalte. Er führt als eine für die Genauigkeit der so ausgeführten Milchanalysen sprechende Thatsache an, dafs 29 unter 30 Milchverkäufern ihre Strafe bezahlen, ohne einen Einwand gegen die chemische Untersuchung zu machen.

Nach Sacc (3) soll eine unverfälschte *Milch* mit dem gleichen Volum Alkohol 70° Tralles vermischt ein Coagulum geben, welches dasselbe Volumen einnimmt, wie vorher die Milch; auch darf es nicht in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, sondern mufs entschieden an die Oberfläche steigen. — L. Merklen (4) hat dieses Verfahren mit reiner und mit wasserhaltiger Milch geprüft, konnte jedoch dabei keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten auffinden.

(1) Chem. News **29**, 3. — (2) Chem. News **30**, 68. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 336 aus Polytechn. Notizblatt **29**, 80. — (4) Ebendas. aus Pharm. Centralhalle **15**, 129.

J. Horsley (1) benutzt zur Erkennung von *fremden Fetten in der Butter* die Eigenschaft der letzteren, in Aether vollkommen löslich zu sein, und auch auf Zusatz von Methylalkohol bei einer Temperatur von 20° nicht ausgefällt zu werden, während die fremden Fette unter diesen Umständen aus der ätherischen Lösung gefällt werden.

A. Angell und O. Hehner (2) bestimmen zu diesem Zweck den Gehalt der Butter an unlöslichen Fettsäuren, der bei reiner Butter nie mehr als 86·2 Proc., bei den anderen thierischen Fetten dagegen 95·5 Proc. betragen soll.

E. L. Cleaver (3) benutzt die von Esilman (4) angewandte Bestimmung der Thonerde, dafs bei Gegenwart von Phosphorsäure eine schwach saure Lösung derselben durch Natriumhyposulfit vollkommen als phosphors. Thonerde ausgefällt wird, zur Bestimmung des *Alauns im Brod.* Die abgewogene Menge Brod wird in einer Platinschale erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das coaksartige Pulver mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung nach dem Abdampfen und Wiederverdünnen mit Wasser nahezu mit Ammoniak neutralisirt und hierauf mit unterschwefligs. Natron gefällt.

E. W. T. Jones (5) hält es für wahrscheinlich, dafs bei der Bestimmung von *Alaun im Brod* nach Wanklyn's Vorschrift (6) durch Einäscherung unter Zuhülfenahme von Sauerstoff in Folge des nie fehlenden Chlornatriumgehaltes Aluminiumchlorid entweiche. — J. A. Wanklyn (7) hält jedoch diese Annahme für unbegründet, namentlich dann, wenn man dem einzuäschernden Brode eine kleine Menge kohlens. Natron zugesetzt hat.

A. Dupré (8) schmilzt zur Bestimmung des *Alauns im Brod* die Asche desselben mit dem dreifachen Gewicht kohlens.

(1) Chem. News **30**, 135 u. 154. — (2) Chem. News **30**, 227. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 851. — (4) Jahresber. f. 1873, 934. — (5) Chem. News **29**, 101. — (6) Jahresber. f. 1873, 975. — (7) Chem. News **29**, 111. — (8) Chem. News **29**, 233.

Natrons zusammen, löst in Salzsäure und verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, löst wieder in Säure und versetzt die schwach saure Lösung mit essigs. Ammoniak im Ueberschuſs. Der nach längerem Stehen sich bildende und aus Aluminium und Eisenoxydphosphat bestehende Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und einige Minuten mit saurem schwefligs. Natron gekocht und mit Natronlauge versetzt, um das Eisen abzuscheiden. Das Filtrat wird hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und aufs Neue mit essigs. Ammoniak versetzt und der entstehende Niederschlag als reine phosphors. Thonerde gewogen. Er hat sich durch besondere Versuche überzeugt, daſs weder beim Eindampfen mit der Salzsäure Aluminiumchlorid verflüchtigt wird, noch daſs Thonerde aus der Porcellanschale sich löse. Auch macht Er darauf aufmerksam, daſs eine geringe Menge Thonerde als normaler Bestandtheil der Brod- oder Mehlasche auftrete, so daſs die Auffindung einer geringen Menge Thonerde noch nicht auf einen absichtlichen Zusatz von Alaun schlieſsen lasse.

Nach R. Böttger (1) übergieſst man zur Prüfung des *Roggenmehls auf Mutterkorn* eine Probe desselben in einem Reagensglas mit dem gleichen Volumen Aether, fügt einige Krystalle Oxalsäure hinzu und erhitzt einige Minuten lang zum Kochen. Bei einem Gehalt an Mutterkorn erscheint die Lösung mehr oder weniger röthlich gefärbt.

G. Salomon (2) befolgt bei der quantitativen Bestimmung des *Leber-Glycogens* folgende Methode. Das Versuchsthier wird durch einen Schnitt in den Hals getödtet, die Leber schnell herausgenommen und über einer bereit stehenden Schale heiſsen Wassers mit einer Scheere zerstückelt; nach kurzem Kochen wird das Wasser abgegossen, aber zugleich warm erhalten und die zurückbleibende Leberstärke unter Zuhülfenahme von etwas Sand zerrieben und der erhaltene Brei mit dem vorher abge-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 80; vgl. Jahresber. f. 1864, 781. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 470 aus Arch. f. pathol. Anatomie u. s. w. 61, 345.

gossenen Wasser wieder in die Schale zurückgebracht, nun 15 Minuten gekocht, durch grobe Leinwand filtrirt und der Leberbrei so lange mit Wasser ausgewaschen, bis der Auszug keine Opalescenz mehr zeigt. Das gesammte Filtrat wird auf 150 bis 200 cbcm eingeengt, mit Quecksilberjodid und Salzsäure gefällt und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das Glycogen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 92-proc. Alkohols gefällt, auf ein Filter gebracht, mit Aether extrahirt, bei 115 bis 120° getrocknet und gewogen.

Musculus (1) bedient sich zur Nachweisung von *Harnstoff* eines Papiers, worauf sich Harnferment abgesetzt hat. Dasselbe erhält man leicht durch Filtration eines in ammoniakalischer Fäulnifs begriffenen Harns durch ein Papierfilter, Auswaschen und Trocknen des Filters bei 35 bis 40°; zur bequemeren Anwendung kann man dasselbe mit etwas Curcuma färben, aufs Neue trocknen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren. Um mit diesem Papier, das lange wirksam zu bleiben scheint, Harnstoff aufzufinden, braucht man dasselbe nur in die neutrale Lösung einzutauchen. Enthält dieselbe Harnstoff, so verwandelt das Ferment denselben in kohlens. Ammoniak, was durch die Braunfärbung des Curcumafarbstoffs erkennbar ist.

Das von Hüfner (2) zuerst angewandte Verfahren der *Harnstoffbestimmung*, denselben durch unterbromigs. Natron zu zersetzen, hat verschiedene Modificationen erfahren.

E. Magnier de la Source (3) bedient sich dabei eines Apparats, der im Princip dem von Yvon (4) gleicht, nur von 10mal so grofsen Dimensionen. Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn wird zuerst ein Versuch mit dem rohen Harn, dann ein zweiter mit einem Harn, in welchem man die Harnsäure durch essigs. Blei ausgefällt hat, ausgeführt. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen läfst sich die Menge der Harnsäure be-

(1) Compt. rend. **78**, 132; Arch. Pharm. [3] **5**, 435; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 124; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 247. — (2) Jahresber. f. 1871, 867. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 290; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 245. — (4) Jahresber. f. 1873, 979.

rechnen. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs aus Harnstoff und Kreatin schon in der Kälte aller Stickstoff in Freiheit gesetzt werde, Harnsäure dagegen in der Kälte nur etwa die Hälfte ihres Stickstoffs liefere und erst bei 100° vollständig zersetzt werde; ferner, dafs entgegen der Ansicht von Esbach das unterbromigs. Natron niemals den gesammten Stickstoff eines Harns entwickle und dafs man zu dessen Bestimmung den Harn einzudampfen und die Varrentrapp-Will'sche Methode anzuwenden habe. Eine Vereinfachung dieses Urometers hat A. Dupré (1) angegeben.

W. J. Russel und S. H. West (2) benutzen zu diesem Zwecke folgenden Apparat. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an einem Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb dieser Kugel eingeengt, so dafs sie mittelst eines mit Kautschuk überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann. Das offene Ende der Röhre wird am Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angebracht. Von dem zu untersuchenden Harn werden 5 cbcm in die kleine Kugel gebracht, mit etwas Wasser nachgespült, und der Glasstab mit der Kautschukröhre in die Verengung geprefst. Die Röhre wird hierauf mit Natriumhypobromitlösung gefüllt, an der Wanne befestigt, diese mit Wasser gefüllt und eine mit Wasser gefüllte Glasglocke in dem Augenblick darüber gestülpt, in welchem man durch Herausziehen des Glasstabs die Einwirkung des unterbromigs. Natrons auf den Harn ermöglicht hat. Es entwickelt sich Stickstoff, der in der graduirten Röhre sich ansammelt und gemessen werden kann.

Auch G. Schleich (3) hat über die *Harnstoffbestimmung* mittelst unterbromigs. Natrons Versuche angestellt. Er theilt einige Verbesserungen mit, welche Er an dem Apparate und der Methode dieser Stickstoffbestimmung angebracht hat.

G. Bunge (4) hat die von Bunsen (5) angegebene *Harn-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 113. — (2) Chem. Soc. J. [2] **12**, 749; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 474. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 261. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 128. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 989.

stoffbestimmung in der Weise modificirt, dafs Er statt zu wägen ein abgemessenes Harnvolumen mit einem gleichfalls abgemessenen Volumen der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung zusammenbringt, durch ein trockenes Filter filtrirt und von dem Filtrat ein gemessenes Volumen in das zum Zuschmelzen und Erhitzen auf höhere Temperatur bestimmte Glasrohr bringt. Das oft sehr zeitraubende mechanische Ablösen des kohlens. Baryts von den Wandungen des Glasrohrs umgeht Er dadurch, dafs Er, nachdem der Inhalt des Rohrs auf ein Filter gegossen worden, dasselbe mit destillirtem Wasser so lange ausspült, bis das Filtrat Silber nicht mehr trübt. Der auf dem Filter befindliche, wie der an der Wandung der Röhre haftende kohlens. Baryt wird dann in Salzsäure gelöst und als schwefels. Baryt gefällt. Auch Er findet, wie Schultzen und Nencki (1), dafs zur vollständigen Zersetzung des Harnstoffs eine Temperatur von 200° genügt.

A. Hilger (2) hat nachträglich gefunden, dafs bei der von Ihm (3) angegebenen Bestimmung des *Jods im Urin* die Gegenwart von Schwefelsäure und Phosphorsäure ohne nachtheiligen Einflufs ist und daher der zu prüfende Harn nach dem Ansäuern mit Salzsäure direct mit Palladiumlösung titrirt werden kann.

Nach Vitali (4) macht man zur Auffindung von *Chinin im Harn* denselben mit Ammoniak alkalisch, schüttelt mit Aether, welcher Chinin aufnimmt und verdunstet denselben nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure und prüft den Rückstand mit Chlorwasser, ob die bekannte Grünfärbung eintritt. Nach E. Salkowski (5) soll die Empfindlichkeit dieser Reaction bedeutend gesteigert werden, wenn man den beim Verdunsten der Aethers bleibenden Rückstand mehrmals mit Ammoniak alkalisch macht und mit Aether schüttelt u. s. w.

(1) Jahresber. f. 1872, 941. — (2) Ann. Chem. Pharm. 171, 212; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 475. — (3) Jahresber. f. 1873, 978. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 476 aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1874, 718. — (5) Ebendaselbst.

Almèn (1) empfiehlt zum Nachweis von *Blut im Urin*, in einem Proberöhrchen einige cbcm Guajaktinctur mit dem gleichen Volumen Terpentinöl zu mischen, so lange zu schütteln, bis sich eine Emulsion gebildet hat und nun den zu prüfenden Urin vorsichtig hinzuzusetzen, so dafs er zu Boden fällt. Findet sich Blut im Urin, so färbt sich die Guajaklösung mehr oder weniger intensiv blau, während bei normalem Harn diese Färbung nicht eintritt.

Wittstein (2) macht Mittheilung über einen von einer französischen Commission erstatteten Bericht über die *Prüfung von Blutflecken*, welche die mikroskopische, spectroskopische und chemische Untersuchung des Blutes umfafst, übrigens keine neuen Thatsachen enthält.

L. Girgensohn (3) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des *Albumins*, die auf Albumin zu prüfende Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums einer ca. 20 proc. Kochsalzlösung zu versetzen und dann so viel Tanninlösung hinzuzufügen, als zur Fällung des Albumins erforderlich ist. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Kochsalz reagirt, und dann so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis in dem Filtrat kein Tannin mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet und gewogen und giebt direct die in der bekannten Menge Flüssigkeit enthaltene Quantität Albumin. Bei albuminhaltigen Urinen empfiehlt es sich, die Harnsäure durch Ansäuern mit Essigsäure auszufällen. Er kommt schliefslich zu folgenden Resultaten : 1) die Titrirmethode mit Tanninlösung ist, weil zu ungenau, nicht anwendbar. 2) Aus eiweifshaltigen Harnen werden durch Tannin, wenn in geringem Ueberschufs vorhanden, sämmtliche Eiweifskörper ausgefällt. 3) Aus diesem Niederschlag kann durch kochenden Alkohol alles Tannin entzogen werden. 4) Die im

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 104 aus N. Jahrb. Pharm. **40**, 282. — (2) Arch. Pharm. [3] **5**, 128 aus Repertoire de Pharmacie, Juli 1873. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 78.

Urin von Nephritikern enthaltenen Albuminate unterscheiden sich von denen, die bei der sog. accidentellen Albuminurie ausgeschieden werden. Die ersteren enthalten 37 Proc., die letzteren 28 Proc. Tannin. 5) Die im Blutserum, im Eieralbumin enthaltenen Eiweifskörper zeigen gegen Tannin dasselbe Verhalten, wie die im Harn von Nephritikern vorkommenden. 6) Die Fällung des Albumins mit Tanninlösung giebt eben so genaue Resultate, wie die Methode der Alkoholfällung.

Zur Prüfung des *Urins auf Albumin* versetzt L. Siebold (1) den Harn bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt, macht mit Essigsäure sauer und erhitzt einen Theil der Mischung zum Kochen. Vergleicht man nun die erhitzte Flüssigkeit mit der in einem anderen Proberöhrchen befindlichen kalten, so kann noch leicht die geringste Trübung entdeckt werden.

Senator (2) entfernt zum Nachweis von *Pepton in eiweifshaltigem Urin* das Eiweifs durch Erhitzen mit oder ohne Zusatz von Essigsäure in bekannter Weise und mischt hierauf das Filtrat mit dem 3 fachen Volumen Alkohol, wodurch das Pepton als ein in Alkohol nicht löslicher, in Wasser löslicher, mit Salpetersäure sich gelb färbender Niederschlag erhalten wird.

Nach Demselben (3) verdünnt man zur Auffindung von *Paraglobulin in albuminhaltigem Harn* denselben mit so viel Wasser, dafs sein spec. Gew. 1·002 bis 1·003 wird und leitet nun 2 bis 4 Stunden lang Kohlensäure hindurch. Fast alle eiweifshaltigen Harne geben bei solcher Behandlung Trübung von Paraglobulin, das sich oft nach 24 bis 48 Stunden als deutlicher Niederschlag absetzt.

N. Menschutkin (4) macht darauf aufmerksam, dafs die *oxalurs. und parabans. Salze der Alkalimetalle* beim Calciniren Cyanmetalle geben, so dafs, wenn der Glührückstand als kohlens. Salz in Rechnung gebracht wird, sich Fehler ergeben, deren Werthe je nach Verhältnissen wechseln.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 248 aus Chem. Centr. 1874, 169. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 348 aus Virchow's Archiv **60**, 476. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 474 aus Virchow's Archiv **60**, 476. — (4) Ann. Chem. Pharm. **172**, 89; Petersb. Acad. Bull. **19**, 391.

R a b u t e a u (1) benutzt zum Nachweis *freier Säuren im Magensaft* die Eigenschaft des Amylalkohols, die Salze der häufiger vorkommenden Säuren nicht zu lösen, wohl aber ihre Verbindungen mit Chinin. Digerirt man daher die zu prüfende Flüssigkeit mit einem Ueberschuſs von frisch gefälltem Chinin und verdampft zur Trockene, so läſst sich durch Amylalkohol das Chininsalz der im freien Zustand vorhanden gewesenen Säure ausziehen.

P. G r ü t z n e r (2) benutzt zur *colorimetrischen Bestimmung des Pepsins* Fibrin, welches durch eine ammoniakalische Carminlösung durch und durch gefärbt wurde und das in Glycerin zu späteren Versuchen aufbewahrt werden kann. Zum Versuch wird dieses Fibrin durch Abspülen mit Wasser sorgfältig von Glycerin befreit, mit einer Scheere zerkleinert und mit der fünffachen Menge Salzsäure übergossen. Man erhält so eine carmoisinroth gefärbte, durchscheinend geleeartige Masse, aus aufgequollenen Flöckchen bestehend, die man am besten auf Flieſspapier, welches die überschüssige Säure aufsaugt, in gleich groſse Portionen vertheilen kann. Werden dieselben mit Pepsinlösungen von verschiedenem Gehalt übergossen, so werden roth gefärbte Flüssigkeiten erhalten, und zwar tritt diese Färbung rascher und intensiver bei pepsinreichen Flüssigkeiten auf, so daſs man vollkommen im Stande ist, dieselben von pepsinarmen Flüssigkeiten zu unterscheiden, ja eine quantitative Bestimmung darauf zu gründen.

V. P a s c h u t i n (3) hat Seine (4) Arbeit über die Trennung der *Verdauungsfermente* jetzt ausführlich beschrieben. Auſser der Filtration durch Thonzellen benutzt Er noch das ausgeprägte Lösungsvermögen, welches gewisse Salzlösungen für bestimmte Fermente haben, zu einer vollkommeneren Trennung derselben. So extrahiren Jodkalium, arsens. Kali, schwefligs. Natron, Seig-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 348 aus Gazette méd. de Paris 1874, Nr. 9. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 106 aus Archiv d. Physiologie 8, 452. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 104 aus Archiv f. Anatomie u. Physiologie 1873, 382. — (4) Jahresber. f. 1872, 934.

nettesalz vorzugsweise das *Eiweifsferment*. Das letztere nimmt auch etwas diastatisches Ferment auf. Doppelt-kohlens. Natron mit $^1/_4$ bis $^1/_{20}$ concentrirter Sodalösung versetzt löst das *Fettferment* viel stärker als Wasser, saures arsens. Kali KH_2AsO_4 besonders reichlich das *diastatische* Ferment auf. In ähnlicher Weise lassen sich auch die Darmfermente trennen.

Apparate.

C. Winkler (1) theilt die Gründe mit, welche Ihn bewogen hatten, bei Seinem (2) *Apparat zur technischen Gasanalyse* gläserne Hähne und keine Kautschuckverbindungen mit Quetschhähnen, wie Mohr (3) vorschlug, anzubringen.

C. W. Hinmann (4) beschreibt einen neuen *Apparat zur Gasanalyse*, welcher sich dadurch auszeichnet, dafs die Explosion nicht in der Eudiometerröhre, sondern in einem besonderen, für diesen speciellen Zweck angebrachten Gefäfs ausgeführt wird.

J. Y. Buchanan (5) einen solchen, welcher das Arbeiten ohne Quecksilberwanne ermöglicht. Die Beschreibung des vorzugsweise zum Gebrauch auf Reisen bestimmten Apparats ist ohne Zeichnung nicht verständlich.

E. J. Maumené (6) beschreibt einen *Apparat zur Gasanalyse* „Gashydrometer“.

A. Dupré (7) ein neues *Eudiometer*.

A. Gawalovski (8) einen *Winkelspiegel* zu Scheibler's (9) *Kohlensäureapparat*, um das Niveau in den zwei communicirenden Röhren rasch und sicher auf gleiche Höhe zu bringen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 16. — (2) Jahresber. f. 1872, 869. — (3) Jahresber. f. 1873, 984. — (4) Sill. Am. J. [3] **8**, 182. — (5) Phil. Mag. [4] **47**, 1; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 18. — (6) Compt. rend. **79**, 1475. — (7) Bull. soc. chim. [2] **22**, 112. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 409. — (9) Jahresber. f. 1860, 615.

T. Eglestone (1) beschreibt und empfiehlt einen von Orsat in Paris construirten Apparat, welcher die *Analyse von Feuergasen* u. s. w. rasch und für technische Zwecke hinlänglich genau auszuführen erlaubt.

H. Kämmerer (2) beschreibt einen compendiösen *Gasentwicklungsapparat* mit den nöthigen Wasch- und Trockenflaschen.

A. Norblad (3) einige *Gasentwicklungsapparate* zur Herstellung constanter und lange andauernder Gasströme und einen *Heber* mit constanter Ausflufsgeschwindigkeit.

A. W. Hofmann (4) einen einfachen *Apparat* zur Vornahme von *Destillationen in einem Gasstrom.*

R. Gscheidlen und M. Traube (5) einen Apparat, welcher gestattet, organische Flüssigkeiten mit Gasen zu behandeln, ohne dafs Schäumen eintritt.

S. Kern (6) beschreibt einen einfachen Apparat zur Condensirung von Ammoniak und Chlor.

E. R. Squibb (7) verschiedene *Apparatenständer*, einen *aufrechtstehenden Kühler*, einen *Quetschhahnen* und ein *Büretten*- und *Pipettengestell.*

E. Mylius (8) empfiehlt ein an beiden Enden rund geschmolzenes kleines Stückchen Glasstab, welches in die Kautschukröhre zwischen die Bürette und das Ausflufsrohr gesteckt wird, als zweckmäfsigen *Bürettenverschlufs* an Stelle des Quetschhahnens.

R. H. Ridout (9) wendet zur Aufbewahrung der Reagentien eine Flasche an, in welche mittelst eines Kautschukstopfens ein unten mit einem Quetschhahn verschlossener Heber eingepafst ist.

(1) Am. Chemist **4**, 363. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1724. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 479 (Corresp.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 168. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 270. — (6) Chem. News **30**, 169. — (7) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 532. — (8) Arch. Pharm. [3] **4**, 151; Monit. scientif. [3] **4**, 1022; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 308. — (9) Chem. News **29**, 3.

G. Foord (1) beschreibt eine eigenthümlich eingerichtete *Guttaperchaflasche,* welche den Gebrauch von Fluorwasserstoffsäure zum Aufschliefsen von Silicaten erleichtert, so wie ein Verfahren, um Theilungen u. s. w. auf Glasgefäfse mittelst Fluorwasserstoffsäure einzuätzen.

J. Walz (2) empfiehlt zum *Reinigen der Glasgefäfse* von Fetten u. s. w., dieselben mit übermangans. Kalilösung so lange auszuspülen, bis sich ein dünner Ueberzug von Manganhyperoxydhydrat gebildet hat und denselben mit concentrirter Salzsäure wegzunehmen.

A. Guerout (3) empfiehlt beim *Biegen von Glasröhren,* dieselben mit feinem Sand zu füllen und an beiden Enden zu verschliefsen.

A. Gawalovski (4) beschreibt ein selbstthätiges *Quecksilberventil.*

R. H. Ridout (5) ein leicht herzustellendes *Kautschukventil.*

P. Casamajor (6) beschreibt eine tragbare *Wasserluftpumpe,* welche zugleich auch als *Gebläse* benutzt werden kann.

A. E. Foote (7) eine Modification der Jagn'schen (8) *Wasserluftpumpe.*

W. Jesse Lovett (9) eine verbesserte *Wasserluftpumpe.*

Hagenbach-Bischoff (10) hat einen *Hahnen zur Wasserluftpumpe* so construirt, dafs durch das ausfliefsende Wasser möglichst viel Luft mitgerissen wird.

R. H. Richards (11) hat genaue Versuche über die beste Form und Dimensionen der *Wasserluftpumpe* angestellt.

D. Mendelejew (12) berichtet über eine einfach und mit

(1) Chem. News **30**, 191. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 48. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 1023. — (4) Pogg. Ann. **153**, 624. — (5) Chem. News **29**, 116. — (6) Am. Chemist **4**, 361. — (7) Am. Chemist **4**, 253. — (8) Jahresber. f. 1872, 946. — (9) Chem. News **29**, 209; Instit. 1874, 352; Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science 65. — (10) N. Arch. ph. nat. **51**, 169. — (11) Sill. Am. J. [3] **8**, 412. — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 731.

wenig Quecksilber wirkende *Quecksilberluftpumpe* ohne Hähne und Ventile.

Las Marismas (1) beschreibt eine leicht und billig herzustellende *Quecksilberluftpumpe*, für welche G. Jean (2) die Priorität beansprucht.

W. F. Donkin (3) hat Versuche über die Gröſse der Evacuation, welche man mit der Sprengel'schen *Quecksilberluftpumpe* erreichen kann, angestellt.

A. Gawalovski (4) beschreibt einen *Apparat zur Filtration mit Druck.*

A. Horvath (5) beschreibt eine einfache *Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen.* Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Bleiröhre, welche dicht um den Trichter herumgewickelt wird und durch welche ein beliebiger Dampf hindurchgeleitet wird.

R. Frühling und J. Schulz (6) benutzen zum Filtriren schlecht filtrirender Flüssigkeiten *Filzfilter* von sehr einfacher Construction.

A. P. S. Stuart (7) beschreibt einen von S. W. Robinson erfundenen *Apparat zum Filterschneiden.*

G. Foord (8) beschreibt eine *Spritzflasche* mit beweglicher Spitze und einem Mundstück, welches die Verunreinigung des destillirten Wassers verhindert.

A. Gawalovski (9) einen *selbstwirkenden Aussüſsapparat* und ein *Decantirgefäſs* (10), welches das Abziehen der klaren Lösung von leicht beweglichen Niederschlägen gestattet.

R. H. Ridout (11) einen neuen Giftheber.

R. Muenke (12) beschreibt einen *Universalbrenner* mit verschiedenen Aufsätzen und einen neuen *Verbrennungsofen* (13).

(1) Compt. rend. **79**, 676; Dingl. pol. J. **214**, 220. — (2) Compt. rend. **79**, 771. — (3) Chem. News **29**, 123. — (4) Pogg. Ann. **151**, 632. — (5) Ann. Chem. Pharm. **171**, 185. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 146. — (7) Am. Chemist **4**, 443. — (8) Chem. News **30**, 192. — (9) Pogg. Ann. **151**, 630. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 29. — (11) Chem. News **30**, 205. — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 284; Dingl. pol. J. **212**, 141; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 46. — (13) Dingl. pol. J. **212**, 315; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 167.

J. Rabs (1) beschreibt eine von Ihm construirte *Universalgaslampe.*

S. P. Sadtler (2) hat den von Gibbs (3) construirten *Ringbrenner,* um Flüssigkeiten im Platintiegel ohne Spritzen zu verdampfen, mit grofsem Erfolg bei der Bestimmung von Baryum, Strontium, Calcium und Blei als Sulfate und von Antimon als antimons. Antimonoxyd angewandt.

Stöckmann (4) hat eine neue *Gaslampe,* H. Dornbusch (5) eine *Spirituslampe* zur Erzeugung von Weifsglühhitze construirt.

J. Rabs (6) hat eine Modification des *Löthrohres* zur Hervorbringung eines constanten Luftstromes angegeben. Eine ähnliche Vorrichtung beschreibt A. Dupré (7).

H. Kämmerer (8) benutzt eine erhitzte Eisenplatte als *Ersatz für Wasserbäder.*

J. Habermann (9) beschreibt ein verbessertes *Luftbad* zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren.

H. Weiske (10) einen modificirten Apparat zur *Trockensubstanzbestimmung* im Wasserstoffstrom.

A. Gawalovski (11) einen *Apparat zur schnellen Wasserbestimmung* in hygroskopischen Substanzen und einen *Exsiccator* (12) zum Trocknen im luftverdünnten Raum ohne Anwendung der Luftpumpe.

J. B. Hannay (13) hat den *Temperaturregulator* von Carmichael (14) etwas modificirt.

H. Laspeyres (15) hat wie Sprengel (16) Schwefelsäure von verschiedener Concentration zur Herstellung bestimmter

(1) Dingl. pol. J. **212**, 221; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 304. — (2) Sill. Am. J. [3] **7**, 180. — (3) Jahresber. f. 1873, 987. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 27. — (5) Ebendas. S. 28. — (6) Dingl. pol. J. **213**, 203; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 445. — (7) Bull. soc. chim. [2] **22**, 32; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 445. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1727. — (9) Ann. Chem. Pharm. **172**, 9; Dingl. pol. J. **212**, 487. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 44. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 267. — (12) Pogg. Ann. **151**, 681. — (13) Monit. scientif. [3] **4**, 1021. — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1867, 481. — (15) Pogg. Ann. **152**, 132. — (16) Jahresber. f. 1873, 987.

Temperaturgrade angewandt. Seine aus Glas oder Platin verfertigten *Thermostaten* unterscheiden sich von dem Sprengel'schen Apparat, dafs sie leichter darzustellen und für höhere Temperaturgrade zu benutzen sind.

F. Stolba (1) verhindert die *Gewichtsabnahme des Platintiegels* bei langem Glühen über der Gaslampe dadurch, dafs Er denselben in einen gröfseren Platintiegel in geeigneter Weise einschliefst.

Deleuil (2) beschreibt eine neue *Laboratoriumswaage.*

H. Stern (3) in Oberstein hat *Gewichte aus Bergkrystall* von der Form der vergoldeten Messinggewichte hergestellt.

J. B. Hannay (4) beschreibt einen einfachen *Apparat* zur Bestimmung des *spec. Gewichtes* bei verschiedenen Temperaturen und von leicht entzündlichen Substanzen.

A. Gawalovski (5) einen *Apparat,* um bei *spec. Gewichtsbestimmungen* mittelst des Aräometers die Flüssigkeit rasch auf die Normaltemperatur zu bringen.

Ch. H. Gimmingham (6) eine neue Construction eines *Quecksilberbarometers.*

M. Snellen (7) hat das von von Baumhauer in Form eines Aräometers construirte *Hygrometer* in ein Wagehygrometer umgewandelt, wozu Baumhauer (8) eine Bemerkung macht.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 309. — (2) Compt. rend. **78**, 851. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 444. — (4) Monit. scientif. [3] **4**, 1020. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 148. — (6) Chem. News **30**, 113. — (7) Arch. néerland. **9**, 477. — (8) Ebendas. S. 479.



Technische Chemie.

Metalle, Legirungen.

W. Skey (1) hat durch Versuche folgende Bedingungen für die *Erzeugung von Goldlegirungen auf nassem Wege* festgestellt. Eine durch Kali oder Natron alkalisch gemachte Lösung von Chlorsilber in Kochsalz, welche mit einer ebenfalls alkalischen Lösung von Goldchlorid versetzt wurde, liefert bei der Berührung mit Schwefelkies dichte Lagen von Gold-Silberlegirungen. Aus einer solchen Lösung kann man auch durch den galvanischen Strom Legirungen abscheiden. Skey ist der Ansicht, dafs in dieser Weise die in der Natur gefundenen Goldlegirungen entstanden sind.

Die im letzten Jahresbericht erwähnte Abhandlung von Fr. Prime (2) über die *Amalgamation von Silbererzen in Chili* ist auch in Dingler's polytechnisches Journal aufgenommen (3).

F. Beilstein (4) schildert in Seinem Berichte über die chemische Grofsindustrie auf der Ausstellung in Wien (Leipzig 1873 bei Quandt und Händel) auch die *Platinfabrikate der Firma Johnson, Matthey u. Comp. in London*. Er erwähnt, dafs

(1) Chem. News **29**, 151. — (2) Jahresber. f. 1873, 990. — (3) Dingl. pol. J. **212**, 46. — (4) Dingl. pol. J. **211**, 155.

diese Firma aufser grofsen Schwefelsäure-Concentrationskesseln und anderen Apparaten einen Block von reinem Palladium im Werthe von 48000 Frcs. und einen Klumpen gediegenen Platins von 4728 g Gewicht ausstellten. Das Haus verarbeitet jetzt vielfach eine Legirung von Platin und Iridium, die selbst von Königswasser nicht angegriffen wird. Beilstein hebt unter den Platinapparaten besonders den für Münzen bestimmten Goldprobirapparat hervor, bei dem die Goldlegirung in einem Körbchen aus Platindraht in eine Platinwanne gehängt wird, in der die Salpetersäure sich befindet.

Morin (1) berichtet über die Herstellung eines 250 kg wiegenden Zaines aus einer *Legirung von Platin und Iridium.* Die im Jahre 1872 in Paris versammelte internationale Meter-Commission hatte die französische Section beauftragt, ein Stück einer Platin-Iridiumlegirung herzustellen, welche 90 Proc. Platin und 10 Proc. Iridium enthielte, im Gewichte von 250 kg. Aus diesem Metall sollten für die verschiedenen Staaten die Normalmeter hergestellt werden. Die Schmelzoperationen wurden in dem Conservatoire des Arts et Metiers in Paris durchgeführt. Tresca leitete die Arbeiten. Das Platin lieferte in reinem Zustande Matthey in London, das Iridium stellte Deville aus den Rückständen der Petersburger Münze dar. Die Schmelzungen wurden vorgenommen in Kalköfen, welche mit Löthrohren nach der von Deville und Debray (2) angegebenen Methode geheizt wurden. Man stellte zuerst einige zwanzig kleine Zaine von 10 bis 15 kg her. Bei dieser Arbeit benutzte man nur ein Löthrohr; man schmolz zuerst einen Theil des Platins ein und trug in das Bad den Rest des Platins in Blechen ein, in denen man das Iridium in Körnern vertheilt hatte. Diese Zaine wurden abgegratet, dann zu Stäben von 25 bis 30 mm Dicke ausgeschmiedet. Aus diesen Stäben stellte man darauf drei Zaine her von je über 80 kg Gewicht. Bei diesen

(1) Compt. rend. **78**, 1502; Dingl. pol. J. **212**, 337; vgl. Jahresber. f. 1873, 291; f. 1874, 71. — (2) Jahresber. f. 1859, 252.

Schmelzungen benutzte man schon Oefen mit drei Löthrohren. Diese Zaine wurden unter einer hydraulischen Presse zerbrochen, ihr Inneres war durchaus homogen. Deville analysirte das Metall der drei Zaine und fand sie alle gleich zusammengesetzt; sie enthielten:

0·006 Proc. Eisen, 0·180 Kupfer, 0·060 Rhodium, 10·370 Iridium, 89·440 Platin.

Nach dem Abgraten wurden diese Zaine zu Stäben von 35 bis 40 mm Dicke geschmiedet, ein Theil in Blech von 5 mm Dicke verwandelt. Durch Borax und Waschen mit Säuren wurde die Oberfläche der Stäbe rein metallisch gemacht, von dem durch das Schmieden auf dieselbe gebrachten Eisenoxyd befreit. Die Hauptschmelzung, in der die drei grofsen Zaine zu einem vereinigt wurden, geschah in einem rinnenförmigen Ofen aus grobkörnigem Kalkstein, der durch sieben Löthrohre erhitzt wurde. Der Sauerstoff strömte mit einem Druck von 180 mm Quecksilber in die Flamme des Leuchtgases. Der Tiegel fafste 110 kg der Legirung, welche in 43 Minuten geschmolzen waren. In dieses Bad wurde der Rest der Legirung eingetragen, der nach 35 Minuten ebenfalls in Flufs gerathen war. Zum Schmelzen der 250 kg der Legirung war also die Zeit von 65 bis 70 Minuten nöthig gewesen. 100 kg verlangten dabei 12·27 cbm Sauerstoff und 9·53 cbm Leuchtgas bei Atmosphärendruck. Als das Metall eine vollständig ebene Oberfläche zeigte, liefs man erkalten und wusch den Zain nachher mit Wasser und Salzsäure, um den anhaftenden Kalk zu beseitigen. Der Barren war auf der seitlichen Oberfläche von Metallstrahlen bedeckt, welche dadurch hervorgebracht waren, dafs das geschmolzene Metall in Steinspalten eingedrungen war und hier erstarrte. Der Kalk leitete die Wärme so schlecht, dafs man während des Schmelzens die Hand auf dem Deckel des Tiegels halten konnte. Die Oberfläche des Zaines hatte ein warziges Aussehen in Folge kleiner Vorsprünge, die aus polygonalen Kappen gebildet waren, deren jede eine kleine Höhlung von etwa $^1/_4$ mm Tiefe hatte. Diese Unebenheiten wurden abgearbeitet, dabei zeigte sich das Metall überall gleich hart. Von verschiedenen Punkten wurden

Proben genommen, in denen Deville 10·28 und 10·30, im Mittel 10·29 Proc. Iridium fand. (Der geringere Iridiumgehalt gegenüber den kleineren Zainen erklärt sich dadurch, daſs man bei der groſsen Schmelze 5 kg Platin zu der Legirung gesetzt hatte, um den bei der oben erwähnten Analyse gefundenen Ueberschuſs an Iridium auszugleichen.) Der Zain hat jetzt folgende Dimensionen : Länge 1·140 m, Breite 0·178 m, Dicke 0·080 m.

Luce und Rozan (1) benutzen auf der Hütte St. Louis-les-Marseille zum Umrühren des geschmolzenen Bleies beim *Pattinsoniren* einen Dampfstrahl, den Sie in das Metall leiten. Durch den Dampf wird die Oxydation des Kupfers befördert, die Oxyde werden schwarz; Antimon wird durch Wasserdampf nicht entfernt. Nach der neuen Methode verarbeitet man 16 Tonnen Blei in der Zeit, in der man mit Handarbeit nur 9 bis 10 Tonnen entsilbern konnte. Das Armblei ist sehr weich und enthält nur 1·2 bis 2 g Silber in 100 kg, während das Reichblei 1600 bis 2000 g Silber in 100 kg enthält.

A. Valenciennes (2) bespricht die *Gewinnung von Wismuth*. Früher wurde das Wismuth bekanntlich fast ausschlieſslich im sächsischen Erzgebirge durch einen Saigerproceſs gewonnen. Als aber der Preis des Metalles in Zeit von zwanzig Jahren um das Fünffache gestiegen war und das Kilogramm Wismuth 1869 55 Frcs. kostete, suchte man nach anderen Quellen für dieses Metall. Man fand ein reiches Wismutherz bei der Stadt Sucre in Bolivia, welches jetzt über den Hafen von Cobija nach England transportirt und in Europa verarbeitet wird. Dorvault, Director der Centralapotheke in Frankreich, kaufte gröſsere Mengen dieses Erzes und eines bei versuchsweisem Verschmelzen desselben in Amerika gefallenen Steines und veranlaſste Valenciennes zu Versuchen, aus diesem Material das Metall zu gewinnen. Durchschnittsproben zeigten folgende Zusammensetzung :

(1) Aus Ann. min. in Dingl. pol. J. **211**, 156. — (2) Ann. chim. phys. [5] **1**, 397; Dingl. pol. J. **214**, 238; Chem. News **29**, 219.

Wismuth	22·80	30·05
Eisen	10·20	16·90
Kupfer	9·50	12·15
Schwefel	19·50	16·90
	62·00	76·00.

Aufserdem enthielt das Erz Quarz als Gangart und kleine Mengen von Antimon, Blei und Silber. Namentlich durch den kleinen Bleigehalt unterscheidet sich das Erz aus Bolivia von den gewöhnlichen wismuthhaltigen Mineralien. Das rohe Erz wurde in der Weise verarbeitet, dafs es zuerst 24 Stunden lang bei dunkler Rothgluth in einem Flammenofen mit flacher Sohle geröstet wurde. Die zum Rösten nöthige Temperatur wurde durch zeitweiliges Aufwerfen von Holzkohlenklein erhalten. Das Röstproduct wurde sodann reducirt in einem Flammofen mit Sumpf, in welchen das geröstete Erz gleichzeitig mit 3 Proc. Holzkohle und einem aus Kalk, Soda, Flufsspath gemischten Flufs eingetragen wurde. Zuerst mufs, um ein Verflüchtigen des Wismuthoxyds zu verhindern, eine reducirende Flamme auf die Beschickung wirken; ist aber das Wismuth reducirt, so giebt man zwei Stunden volle Weifsgluth und läfst dann das Product des Processes aus dem Ofen ab. Man erhält so drei Schichten der Schmelzproducte, metallisches Wismuth, einen Stein, der Schwefelwismuth und Schwefelkupfer enthält, endlich eisenoxydulhaltige Schlacke. Das Wismuth enthält etwa 2 Proc. Antimon und Blei, 2 Proc. Kupfer und Spuren von Silber. Das Antimon läfst sich beseitigen durch Schmelzen des Metalles mit Salpeter; von Blei, Kupfer und Silber mufs das Metall auf nassem Wege getrennt werden. — Der Stein enthielt etwa 5 bis 8 Proc. Wismuth, er wurde noch einmal geröstet und ganz verarbeitet, wie das Erz. Man erhielt hier einen zweiten Stein, der nur noch 1 bis 2 Proc. Wismuth enthielt und der nur auf nassem Wege zu Gute gemacht werden konnte. — Vergebens versuchte Valenciennes, den Stein durch Zusammenschmelzen mit Eisen zu verarbeiten. Es gelang allerdings in dieser Weise, das Wismuth zu gewinnen, aber die Ofensohle wurde zu stark durch das flüssige Schwefeleisen angegriffen. —

Valenciennes fand auch einen Weg, um das in neuerer Zeit in Frankreich gefundene Wismutherz (s. unten) zu verarbeiten. Dieses Erz enthält Wolfram und Wismuthoxyd. Man digerirt das gepulverte Erz zwei Mal mit Salzsäure. Die sauren Lösungen werden durch Soda zum Theil neutralisirt, dann mit viel Wasser gemischt. Das dadurch gefällte Wismuthoxychlorid wird in dünnen Lagen auf Eisenblech ausgebreitet. Man bekommt so fein vertheiltes Wismuth, das unter einem alkalischen Fluſs umgeschmolzen wird. Der in Salzsäure nicht lösliche Antheil des Erzes wird mit Natronsalpeter geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Man erhält so wolframs. Natron, das in Zeugdruckereien, Fäbereien u. s. w. jetzt viel Anwendung findet.

Ueber das oben erwähnte *französische Wismutherz* macht Ad. Carnot (1) nähere Mittheilungen. Dasselbe findet sich südlich von Meymac (Dep. Corrèze) in der Granitkette, welche die Wasserscheide zwischen der Vienne und Creuze einerseits, der Dordogne und ihren Zuflüssen andererseits bildet. Das Muttergestein für das Wismutherz ist porphyrartiger Granit mit schwarzem Glimmer und groſsen Feldspathkrystallen. Diesen Granit durchsetzt ein quarziger Gang, der die Erze enthält. Man findet besonders folgende Mineralien : Wolfram, Tungstein (Calciumwolframat), Wolframsäurehydrat; das Wismuth findet sich gediegen, geschwefelt, oxydirt und als Hydrocarbonat. Neben diesen Erzen kommen vor : Miſspickel, Eisenkies, Brauneisenstein und verschiedene Bleierze. Gediegenes Wismuth mit 99·00 Proc. Wismuthgehalt und Wismuthoxyd, welches 96·70 Proc. Wismuthoxyd enthält, wird dort gefunden. Carnot verarbeitet diese Erze auch auf nassem Wege, fällt aber das Oxychlorid nicht durch Wasser, sondern scheidet direct aus der sauren Lösung durch Eisenstäbe das Wismuth ab, das Er nachher zusammenschmilzt.

(1) Compt. rend. **78**, 169; Bull. soc. chim. [2] **21**, 114; Dingl. pol. J. **211**, 347; Chem. News **29**, 175.

C. Méhu (1) schlägt neue Methoden zur *Reinigung des Wismuths* vor. Er richtete Seine Aufmerksamkeit namentlich auf einen Gehalt des Metalles an Arsen und an Schwefel. Wenn man rohes Wismuth in einer Röhre bei Luftzutritt erhitzt, so sublimirt etwa vorhandenes Arsen oder arsenige Säure, der Schwefel verflüchtigt sich als schweflige Säure. So gelingt es wohl, alles Arsen, nie aber allen Schwefel zu entfernen. Zur vollständigen Reinigung des Wismuths stellt Méhu zuerst Legirungen dieses Metalles her. Man bekommt solche Legirungen, wenn man Wismuth mit Weinstein oder neutralem Kaliumtartrat oder den entsprechenden Natriumsalzen zusammenschmilzt. Die *Legirungen des Wismuths mit den Alkalimetallen* sind weniger roth gefärbt, als das reine Wismuth, auf dem Bruch sind die Legirungen grau und lassen sich leicht zerkleinern. An der Luft oxydirt sich das Alkalimetall in der Legirung, das entstehende Hydrat zerfliefst, man läfst sie daher am besten im Tiegel, in dem sie hergestellt wurden, unter der Schlackendecke erkalten. So bekam Méhu eine Legirung, welche 4·65 Proc. Kalium enthielt. Die Legirungen zersetzen Wasser sehr lebhaft. Schmilzt man solche Legirungen an der Luft, so oxydirt sich das Alkalimetall, reines Wismuth befindet sich dann unter einer Decke des Alkalihydrats. Etwa vorhandenes Arsen oder Schwefel gehen hier mit in das Alkalihydrat ein. Wenn man so lange erhitzt, bis das Wismuth beginnt sich mit einer rothbraunen Oxydschicht zu bedecken, so ist es rein, man kann es dann unter den Alkalihydraten weg ausgiefsen. — Um die weinsauren Salze zu vermeiden, schlägt Méhu vor, das rohe Wismuth zuerst für sich zu erhitzen, bis etwa $^1/_4$ des Metalles oxydirt ist. Dann läfst man erkalten, pulvert die Masse, die nur noch kleine Mengen von Arsen und Schwefel enthält, mengt das Pulver mit $^1/_4$ vom Gewichte des Metalles an kohlens. Kali, fügt pulverisirte Seife und Kohle zu und schmilzt das Gemenge in einem Tiegel ein, in dem es etwa eine Stunde in Rothgluth

(1) Aus Annuaire Pharmaceutique 1873, S. 23 in Dingl. pol. J. **211**, 187.

bleibt. Der Regulus wird nachher geschmolzen, wie oben angegeben.

R. Siemens (1) theilt Seine Erfahrungen über den Hunt- und Douglas-*Kupferproceſs* (2) mit. Dieses Verfahren der Kupfergewinnung beruht bekanntlich auf der Reaction :



$$2 FeCl_3 + 3 CuO = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3$$

und das gebildete Kupferchlorür soll durch Haloïdsalze, wie Chlorcalcium oder Kochsalz, in Lösung übergeführt werden. Siemens ist der Ansicht, daſs dieser Proceſs nur bei reichen Erzen anzuwenden sei. Arme Erze, welche ein weitgehendes Aufbereiten nicht zulassen, bedecken sich oberflächlich bald mit einer Schicht von Eisenoxyd, die von der aus den Carbonaten des Kupfers entweichenden Kohlensäure imprägnirt und so für die Flüssigkeit undurchdringlich wird. Feine Pulverisirung der Erze und ein Rösten der Carbonate bei einer Temperatur, bei der Malachit und Kupferlasur die Kohlensäure verlieren, Calciumcarbonat aber noch nicht gebrannt wird, sind nöthig, um eine Störung des Processes durch Umhüllen des Erzes mit Eisenoxyd zu verhüten. Auſserdem ist ein stetes Umrühren und Erwärmen der Lösung nöthig, um das Kupferchlorür sicher in Lösung zu bringen; ein warmes Nachwaschen der Erze ist jedenfalls unvermeidlich. Alle diese Operationen können aber nur bei einem reichen Erze vorgenommen werden, welches man schlieſslich doch wohl einfacher verschmilzt. Arme Erze laugt man besser mit Salzsäure aus.

Alfred Riche (3) führte sehr umfangreiche *Untersuchungen über Metalllegirungen* aus. Zunächst untersuchte Er die Legirungen von *Kupfer und Zinn*. Zur Schmelzpunktbestimmung benutzte Riche das von Becquerel d. Aelt. erfundene thermoelektrische Pyrometer. Er fand, daſs nur die Legirungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ ohne Zersetzung schmelzen und erstarren, daſs ihr Schmelzpunkt zwischen denen des Antimons und des Silbers (899 Feingehalt)

(1) Dingl. pol. J. 211, 184. — (2) Jahresber. f. 1870, 1081; f. 1873, 993. — (3) Ann. chim. phys. [4] 30, 351; Dingl. pol. J. 212, 150, 342, 514, 540; 214, 153, 243, 305.

liegt, etwa bei 600 bis 700° C., daſs aber alle anderen Legirungen im Momente des Erstarrens eine Saigerung zeigen. Diese Erscheinung verfolgte Riche näher, Er schmolz 500 bis 700 g der Legirungen, erhielt dieselben 10 Stunden lang in röhrenförmigen Formen geschmolzen und untersuchte nachher nach dem Erkalten den Fuſs und den Kopf des erhaltenen Zaines. Eine andere Portion der Legirungen lieſs Er unter Umrühren erstarren, goſs den zuletzt noch flüssig bleibenden Antheil aus und analysirte auch diesen :

	Zusammensetzung der Legirung		Procentischer Zinngehalt		Procent. Zinngehalt des zuletzt erstarrten Antheiles	Physikalische Eigenschaften
			unten	oben		
1.	Cu Sn_5	9·73 90·27	87·87	92·90	98·50	zinngrau, weich wie Zinn, nicht krystallinisch.
2.	Cu Sn_3	15·21 84·79	83·15	78·90	96·99	zinngrau, bei langsamer Erkaltung krystallisirend.
3.	Cu Sn_2	21·21 78·79	81·81 74·97	84·56 77·40	94·40	zinngrau, krystallisirt, ziemlich hart.
4.	Cu Sn	34·99 65·01	58·11 55	75·88 80	82·88	weiſsgrau, krystallisirt, spröde.
5.	Cu_2 Sn	51·84 48·16	—	—	50·42	bläulichgrau, zinkähnlich, krystallinisch, sehr spröde.
6.	Cu_3 Sn	61·79 38·21	37·29	37·66	37·37 bis 37·30	bläulich, feinkörnig, im Mörser zu pulvern.
7.	Cu_4 Sn	68·28 31·72	30·44	30·83	30·91	weiſs, blätterig, spröde wie Glas.
8.	Cu_5 Sn	72·91 27·09	27·15	26·78	27·76	weiſs mit gelblichem Reflex, krystallinisch, sehr hart.
9.	Cu_6 Sn	76·31 23·69	23·37	23·69	25·17	gelblich, sehr hart, feinkörnig, bei dunkeler Rothgluth hämmerbar.
10.	Cu_7 Sn	79·02 20·98	21·00	21·32	24·85	wie bei Nr. 9.
11.	Cu_8 Sn	81·15 18·85	18·88	18·56	24·60	wie bei Nr. 9.
12.	Cu_{10} Sn	84·33 15·67	15·18	15·18	20·06 24·50	deutlicher gelb.
13.	Cu_{15} Sn	89·00 11·00	—	—	18·10	Geschützbronze.

Von diesen Legirungen bestimmte Riche das spec. Gewicht. Er bekam die schärfsten Resultate, als Er Proben vom oberen

und unteren Ende der Zaine abfeilte und aus der Bestimmung der beiden Volumgewichte das Mittel nahm. Bei der Legirung von viel Zinn und wenig Kupfer findet Ausdehnung statt, bis die Legirung der Formel $CuSn_2$ entspricht; kupferreichere Legirungen zeigen Contraction. Dieselbe ist gering bis $SnCu_2$, dann wird sie plötzlich sehr grofs, erreicht ihr Maximum bei $SnCu_3$ und nimmt dann allmählich ab. Die Legirung $SnCu_3$ hat das gröfste spec. Gewicht 8·91, selbst die kupferreicheren haben ein kleineres spec. Gewicht, z. B. Geschützbronze 8·84. Die Härte der Legirungen nimmt vom reinen Zinn ausgehend mit dem Kupfergehalt zu bis zu der Legirung CuSn. Diese und alle kupferreicheren bis zu der Legirung Cu_5Sn sind ungemein spröde, von da an nimmt die Härte mit zunehmendem Kupfergehalte ab. — Riche untersuchte dann zunächst das Verhalten von zinnreichen Bronzen, wie sie zu Blasinstrumenten verarbeitet werden, beim Abschrecken, beim Ausglühen und langsamem Erkalten, sowie bei mechanischer Bearbeitung. Solche Bronzen mit 78 bis 82 Proc. Kupfer, 22 bis 18 Proc. Zinn erlangen durch Glühen und darauf folgendes Abschrecken ein höheres spec. Gewicht, durch Erhitzen auf Glühtemperatur und langsames Erkalten wird das spec. Gewicht wieder erniedrigt, jedoch fällt das spec. Gewicht nicht wieder bis auf die Zahl vor dem Abschrecken. Bei mechanischer Bearbeitung (Prägen) mit darauf folgendem Abschrecken oder Anlassen nimmt die Dichtigkeit dieser Legirungen zu und zwar bei Prägen und Abschrecken mehr (von 8·775 auf 8·952), als bei Prägen und Anlassen (von 8·782 bis 8·854). Diese Bronzen verhalten sich also beim Abschrecken und Ausglühen gerade umgekehrt, als Stahl. — Die Bearbeitung dieser Bronzen ist in der Kälte nicht möglich, sie reifsen zu leicht. Auch bei Rothgluth und bei 100 bis 200° ist dieses Metall spröde. Etwas unter der Temperatur der dunklen Rothgluth aber lassen diese Legirungen sich schmieden wie Stabeisen, lassen sich mit Leichtigkeit durch Walzen von 14 mm Dicke auf 1 bis 2 mm bringen u. s. w. Auch bei dieser Bearbeitung im warmen Zustande wird das spec. Gewicht der Bronzen erhöht und zwar wird hier schneller dieselbe Dichtigkeit erreicht

als bei kalter Bearbeitung. — Zinnärmere Legirungen, mit 94 bis 88 Proc. Kupfer und 6 bis 12 Proc. Zinn, die sich in der Kälte hämmern und walzen lassen (Geschützbronze, französische Sous-Stücke), erhöhen ihr spec. Gewicht weder beim Abschrecken, noch beim Anlassen. Bei gleichzeitiger mechanischer Bearbeitung steigt das spec. Gewicht in geringem Grade. Bronze mit 6 Proc. Zinn, wie sie zu den Sous-Stücken gebraucht wird, veränderte bei 72 Schlägen und damit abwechselndem 24 maligem Anlassen ihr spec. Gew. von 8·924 auf 8·932 und bei derselben Behandlung unter Ersetzung des Anlassens durch Abschrecken von 8·928 auf 8·935. — Die Saigerung der Geschützbronze verfolgte Riche sehr eingehend; Er analysirte die Legirung von einem Geschützrohr, indem Er Proben von den äufseren und inneren Schichten in verschiedener Entfernung vom Bodenstücke nahm. Er fand, dafs der in der Achse des Rohrs liegende Theil der Legirung nicht homogen sei, in ihm scheiden sich krystallinische Körner ab von weifser Farbe, die sehr zinnreich sind (11·21 bis 14·49 Proc. Zinn). Im Uebrigen sind aber die äufseren Schichten eines solchen Rohres reicher an Zinn (9·282 bis 9·676 Proc.), als die inneren (8·726 bis 9·046 Proc.). Aus der Bestimmung des spec. Gewichts dieser verschiedenen Proben ergiebt sich auch, dafs der todte Kopf nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, die Dichtigkeit des Geschützmetalles vermehrt. — Zur Prägung von Medaillen empfiehlt sich eine Legirung von 96 bis 97 Proc. Kupfer und 4 Proc. Zinn durch Farbe, Klang und Bearbeitbarkeit. — An diese Untersuchung der Bronzen schlofs Riche solche von reinem Kupfer an. Er zeigte, dafs die Veränderung der Dichtigkeit von Kupfer verschieden ist bei der mechanischen Bearbeitung mit abwechselndem Abschrecken oder Anlassen, je nachdem man das Erhitzen bei Luftabschlufs oder Luftzutritt vornimmt. Beim Erhitzen des Kupfers in Holzkohlenstaub vor dem jedesmaligen Abschrecken wird das Kupfer weniger dicht, sein spec. Gewicht vermindert sich von 8·921 auf 8·781. Dabei wird das Kupfer porös, von Flüssigkeiten durchdringbar, namentlich durch die Reduction von in an der Luft geschmolzenen Kupfer immer enthaltenem Oxyd. Durch me-

chanische Bearbeitung des Kupfers nach dem Glühen in Kohlenstaub wird die Dichtigkeit vermehrt. Glüht man das Kupfer vor dem Abschrecken oder beim Anlassen bei Luftzutritt, so wird durch nachherige mechanische Bearbeitung eine Verminderung des spec. Gewichts hervorgebracht; durch das darauf folgende Abschrecken oder Anlassen wird aber die Dichtigkeit des Kupfers wieder vermehrt, so dafs nach wiederholtem Bearbeiten mit abwechselndem Härten oder Anlassen bei Luftzutritt die Dichte des Metalles fast unverändert bleibt. — Durch Zusatz von *Eisen* zu dem *Kupfer* wird letzterem die Porosität genommen, es gewinnt dadurch an Zähigkeit und Elasticität, behält aber eine gewisse Schmiedbarkeit. Kupfer und Eisen legiren sich schwer mit einander, die gegossenen Stäbe zeigten am Kopfe einen gröfseren Eisengehalt als am Fufse. Eine Legirung, welche 4·5 Proc. Eisen enthält, giebt einen homogenen Gufs, ihr spec. Gewicht ist 8·885. Durch längeres Ruhenlassen in geschmolzenem Zustande sammelt sich am oberen Ende des Gufsstückes eine Legirung mit 6 Proc. Eisen, am Fufse dagegen enthält das Metall nur 4 Proc. Eisen. Die Härte und die Widerstandskraft gegen Zerreifsen des Kupfers wird durch den Eisenzusatz vermehrt. — Bei der Herstellung von *Kupferzink*legirungen findet Contraction statt. Dieselbe erreicht ihr Maximum bei den Legirungen Zn_3Cu_2 und Zn_2Cu. Diese Verbindungen sind spröde, wie $SnCu_3$ und $SnCu_4$, sie besitzen keine von den physikalischen Eigenschaften der unlegirten Metalle. (Zn_2Cu besitzt das spec. Gewicht 8·048 [berechnet 7·679], Zn_3Cu_2 hat ein spec. Gewicht 8·171 [berechnet 7·783]). Die Dichtigkeit des Messings wird durch mechanische Bearbeitung vermehrt, diese Wirkung aber durch Abschrecken und namentlich durch Anlassen theilweise wieder ausgeglichen. Tombak und *Aluminiumbronze* (mit 10 und mit 5 Proc. Aluminium) werden in ihrer Dichtigkeit weder durch Bearbeitung, noch durch Abschrecken oder Anlassen verändert. — *Graues Roheisen* ist für Flüssigkeiten so leicht durchdringbar, dafs eine Reihe von Beobachtungen über die Veränderung des spec. Gewichts durch Abschrecken, Anlassen und Bearbeitung nicht durchzuführen war. Das graue Roheisen be-

sitzt diese Porosität, mag es in Kohlenpulver oder bei Luftzutritt geglüht sein. — Gewöhnliches *Glas* und Krystallglas vermindern ihre Dichtigkeit beim Abschrecken, vermehren dieselbe beim Anlassen (Kühlen der Glastechnik), verhalten sich also wie Stahl.

H. Morin (1) analysirte einige *chinesische und japanische Bronzen*, die sich durch eine sehr schöne, matt schwarze Patina auszeichneten. Die Analyse ergab folgendes Resultat :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Zinn	4·36	2·64	3·27	3·23	5·52	7·27	6·02
Kupfer	82·72	82·90	81·30	83·09	72·09	72·32	71·46
Blei	9·90	10·46	11·05	11·50	20·31	14·59	16·34
Gold	—	Spur	—	—	—	—	—
Eisen	0·55	0·64	0·67	0·22	1·73	0·28	0·25
Nickel	—	Spur	—	—	—	—	—
Zink	1·86	2·74	3·27	0·50	0·67	6·00	5·94
Arsen	Spur	0·25	Spur	0·25	Spur	Spur	Spur
Schwefel	Spur	—	—	Spur	Spur	—	—
	99·39	99·63	99·56	98·79	100·32	100·46	100·01.

Das spec. Gewicht von Nr. 1 betrug 8·8455.

Morin suchte nun durch Synthese diese Bronzen nachzuahmen. Eine Legirung von 5·5 Th. Zinn, 72·5 Kupfer, 20·0 Blei, 1·5 Eisen, 0·5 Zink liefs sich sehr schwer bearbeiten, schon durch die geringsten Stöfse war sie zu zerbrechen. Dagegen eine Legirung aus 5 Th. Zinn, 83 Kupfer, 10 Blei und 2 Zink läfst sich gut giefsen, auf der Drehbank und mit dem Meifsel bearbeiten. Sie nahm, in der Muffel erhitzt, die schön schwarze Patina an und glich überhaupt den oben analysirten orientalischen Bronzen. Nur kleine Gegenstände lassen sich übrigens aus dieser Legirung giefsen, gröfsere Massen in dickeren Schichten liefern beim Erstarren ungleichmäfsige Gemische.

P. Christophle und Bouilhet (2) bestätigen diese Angaben von Morin, weisen aber darauf hin, dafs zur Erzeugung

(1) Compt. rend. **78**, 811; Dingl. pol. J. **213**, 358; Chem. News **29**, 217; Ann. chim. phys. [5] **3**, 141. — (2) Compt. rend. **78**, 1019; Dingl. pol. J. **213**, 447.

von schön schwarzer Patina eine bleihaltige Bronze nicht erforderlich sei. Ihnen sei es gelungen, mit Umgehung der sehr brüchigen Bleibronzen durch besondere Oxydationsprocesse auf reinem Kupfer braune, orange-gelbe, rothe und schwarze Patina hervorzubringen. Ueber die benutzten Processe geben Sie nur an, dafs Sie bei denselben eine Erzeugung von Kupferoxydul in zwei verschiedenen Molecularzuständen und von Schwefelkupfer anstrebten.

Ueber die Verwendung der *Phosphorbronze* (1) liegen weitere günstige Berichte vor. Montefiori-Levy und Künzel stellten in Wien Artillerie- und andere Waffen aus diesem Material aus. Gillieaux in Charleroi und Blondeaux verwenden diese Bronze zu Stirnrädern und Achsen bei Walzwerken und beobachteten, dafs diese Apparate wenigstens 9 Monate in Betrieb sein konnten, während gewöhnliche Bronze nur 5 Monate diente. Auch zu Wasserformen bei Hochöfen hat man Phosphorbronze mit gutem Erfolg angewandt.

G. Montefiori-Levy (2) macht Mittheilungen über die Eigenschaften der *Phosphorbronze*. Er fafst im Wesentlichen die Angaben zusammen, die schon in früheren Jahresberichten (3) mitgetheilt wurden.

A. Lange (4) verwendet zu *Uhrfedern Legirungen von Aluminium*, und zwar Legirungen, welche 100 Th. Aluminium und 5 Th. Silber oder 5 Th. Aluminium und 90 Th. Kupfer enthalten. Dünne Drähte aus diesen Legirungen werden gewalzt, geschliffen, dann in Stahlformen erhitzt, bis letztere hellblau anlaufen. Diese Federn sind sehr elastisch, hart und leicht, sie sind nicht so spröde wie Stahl und rosten nicht.

A. Gaiffe (5) legte der französischen Academie einige Schrauben von sehr *eisenhaltigem Messing* vor, welche bei der Construction eines Galvanometers benutzt dessen Gebrauch unmöglich machten. Er glaubt, dafs durch Betrug eine solche

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1874, Nr. 8; Dingl. pol. J. **211**, 822. — (2) Am. Chemist **5**, 178. — (3) Jahresber. f. 1871, 988; f. 1873, 993. — (4) Dingl. pol. J. **211**, 822. — (5) Compt. rend. **78**, 152.

Menge von Eisen in das Messing gelangte. — Montucci (1) dagegen ist der Ansicht, dafs bei der Leichtigkeit, mit der Zink und Eisen sich mit einander legirten, schon die Benutzung von eisernen Geräthen bei der Herstellung des Messings genügt hätte, Eisen in dasselbe zu bringen.

J. P. Kimball (2) untersuchte einen *thonerdereichen Magneteisenstein*, der in einem mächtigen Lager am „Sheep Hill" bei Cruger am Hudson vorkommt. Das Gestein findet sich in drei Varietäten. I und II sind von einer derben körnigen Masse. III ist geschichtet und glänzt durch einen Gehalt an Glimmer. IV ist quarzreich, glänzt wie III, aber ist nicht geschichtet :

	I	II	III	IV
Magnetisches Oxyd vom Eisen	45·86	—	—	—
Zweifach-Schwefeleisen	2·68	—	—	—
Manganoxyd	0·55	—	—	—
Thonerde	39·36	41·28	45·29	20·95
Kalk	0·47	—	—	—
Magnesia	7·18	—	—	—
Phosphorsäure	0·22	—	—	—
Kieselsäure	0·51	0·32	6·82	18·97
Titansäure	2·41	3·90	1·90	4·15
Wasser	1·18	—	—	—
Metallisches Eisen	34·44	35·82	29·16	40·32
Schwefel	1·40	—	—	—
Phosphor	0·09	—	—	—

Das Mineral besteht demnach aus einem Gemisch von Corund und Magnetit. Kimball weist darauf hin, dafs dieses in grofsen Massen vorkommende Material vorzüglich geeignet sei für hüttenmännische Zwecke. Als sehr basisches und dabei sehr schwer schmelzbares Gestein kann es dienen als Baumaterial für Puddelöfen, für Siemens-Martin's Oefen, als Ofenfutter für Bessemerbirnen. Immer wirkt hier das Mineral zugleich durch seinen hohen Eisenoxydgehalt günstig. Auf der anderen

(1) Compt. rend. 78, 200. — (2) Am. Chemist 4, 321.

Seite ist es aber auch ein vorzügliches Flufsmittel bei Hochöfen, in denen kieselsäurereiche Beschickungen niedergehen.

Leithner (1) benutzt die Rückstände von den kupferhaltigen Kiesen, die in Schwefelsäurefabriken zur Erzeugung von schwefliger Säure gedient haben, zur *Darstellung eines kupferhaltigen Eisens*, welches zur Fällung von Cementkupfer dienen soll. Die Kiesbrände werden unmittelbar neben dem Hochofen durch nochmaliges Rösten möglichst von Schwefel befreit, dann mit Kalk gemischt verschmolzen. Das so erhaltene Roheisen liefert seinen Kupfergehalt zu dem der Lösungen, aus denen es das Kupfer niederschlägt.

M. L. Gruner (2) macht über die *von Roheisen, Schlacken und Stahl bei hoher Temperatur absorbirte Wärmemengen* folgende Mittheilungen. Die Zahlen geben die Calorien, die die Gewichtseinheit der Substanz enthielt; sie wurden beobachtet mit einem Wassercalorimeter und stellen nach Gruner Minima dar, da kleine Wärmeverluste unvermeidlich waren. 1. Die grauen Roheisensorten nehmen beim Austritt aus dem Ofen nur 280 bis 285 cal mit, besitzen aber oft bei der Ankunft oben im Heerde 300 bis 310 cal. 2. Weifses Roheisen besitzt unter denselben Verhältnissen 20 cal weniger. 3. Graues Roheisen besitzt bei seinem Erstarrungspunkte 244 bis 245 cal, unmittelbar nach dem Erstarren 221 bis 222 cal. 4. Weifses Roheisen hält bei seinem Erstarrungspunkt 226 bis 235 zurück und gleich nach dem Erstarren 192 bis 203. Die weifsen Eisensorten haben also eine latente Wärme von 32 bis 34 cal, die grauen nur von 23 cal. 5. Die Schlacken halten $^{16}/_{10}$ von der Wärme des Eisens zurück, bei grauem Eisen also 500, bei weifsem Eisen 450 cal im Momente des Abflusses. 6. Die latente Wärme der Schlacken beträgt etwa 50 cal. 7. Bessemerstahl gewinnt durch das Frischen 30 cal über die Hitze des Roheisens; geschmolzener Stahl enthält oft

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1874, Nr. 2; Dingl. pol. J. **211**, 349. — (2) Ann. Min. [7] **4**, 224; Berg. Hütt. Ztg. 1874, 115; Dingl. pol. J. **212**, 527.

nur 300 cal. 8. Die hier beobachteten Zahlen stimmen mit den von Pouillet beobachteten Schmelztemperaturen :

Weifses Roheisen schmilzt bei	1050 bis 1100°
Graues siliciumhaltiges Roheisen schmilzt bei .	1200°
Gewöhnlicher Stahl schmilzt bei	1350 bis 1400°
Weifse Roheisensorten haben beim Verlassen des Hochofens eine Temperatur von	1250 bis 1300°
Graue Roheisensorten eine solche von . . .	1350 bis 1450°
Bessemerstahl erreicht im Converter im Momente des Frischens wenigstens eine Temperatur von	1500°.

Die in den Jahren 1868, 1869 und 1873 nach New-York eingeführten besten *deutschen Spiegeleisensorten* (1) enthielten :

	1868		1869		1873	
Eisen	85·570	84·455	84·122	84·869	—	—
Mangan	9·142	10·625	10·568	10·223	11·130	10·22
Kupfer	0·032	0·034	0·036	0·031	0·279	0·20
Kobalt u. Nickel	0·005	0·005	0·004	0·002	—	—
Silicium	0·068	0·368	0·286	0·384	—	—
Kohlenstoff	5·048	4·304	4·907	4·461	—	—
Schwefel	—	0·002	—	0·001	—	—
Phosphor	0·087	0·044	0·014	0·027	0·039	0·06
Aluminium	0·082	0·045	0·032	0·012	—	—
Calcium	0·015	0·016	0·021	—	—	—

E. Handfield Morton (2) suchte zu ermitteln, in welcher Form das *Silicium im Roheisen* enthalten sei. Bei der Auflösung von Roheisen in verdünnten Säuren bleibt der Siliciumgehalt in Form von Kieselsäure zurück. Dieses Resultat wurde auch erzielt beim Erhitzen von Bessemer-Roheisen mit rauchender Schwefelsäure oder mit Jod in zugeschmolzenen Röhren. Bei diesen Versuchen wurde die Luft aus der Röhre vor dem Erhitzen durch Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt. Es zeigte sich dann, dafs im ersten Falle Silicium zu Kieselsäure oxydirt war unter Bildung von schwefliger Säure, im letzten Falle, bei der Anwendung von Jod, unter Desoxydation der Kohlensäure.

(1) Aus Engineering and Mining Journal 1874, Nr. 9 in Dingl. pol. J. **212**, 350. — (2) Chem. News **29**, 107.

Der Rückstand bei der Behandlung des Roheisens mit rauchender Schwefelsäure bestand aus einem Gemisch von krystallisirter und amorpher Kieselsäure, enthielt keine Spur von freiem Silicium. Ebenso konnte in dem Rückstande, welcher bei der Auflösung von Roheisen in Flufssäure hinterblieb, kein Silicium gefunden werden. Aus diesen Beobachtungen zieht Morton den Schlufs, dafs das Silicium im Roheisen mit dem Eisen chemisch verbunden, ihm nicht mechanisch beigemengt sei. Wenn das Eisensilicium durch die Säuren oder das Jod zersetzt wird, soll das Silicium im Momente das Freiwerdens sich oxydiren; freies Silicium widersteht der Einwirkung der vorhandenen Oxydationsmittel. — Es gelang Morton auch, durch Erhitzen von Roheisen in einem Wasserstoffstrom Silicium zu verflüchtigen. Das über das Roheisen geleitete Gas wurde in verdünnte Kalilauge geleitet, diese nachher angesäuert, zur Trockne verdampft und die Kieselsäure bestimmt. Ein Eisen, welches 4·612 Proc. Silicium enthielt, gab an den Wasserstoff 0·344 Proc. Silicium ab, ein zweites weifses Roheisen mit 4·704 Proc. Siliciumgehalt gab an Wasserstoff 0·494 Proc. ab. Freies Silicium verbindet sich unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit Wasserstoff; auch hier wird man zu der Annahme geführt, dafs durch den Wasserstoff eine Verbindung von Eisen und Silicium zersetzt wird. Morton setzt diese Versuche fort, namentlich um zu bestimmen, unter welchen Verhältnissen der ganze Siliciumgehalt durch Wasserstoff verflüchtigt werden könnte.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) machten nähere Angaben über Ihre schon früher kurz erwähnten (2) Untersuchungen über *siliciumreiches Eisen*. Eisen, welches reich an Silicium ist, verwendet man für den Bessemer-Procefs nicht nur, weil es eine hohe Temperatur im Converter bedingt, sondern auch, weil es beim Frischen nicht so grofse Verluste durch Funkenwerfen herbeiführt. Das Funkenwerfen ist besonders

(1) Ann. min. 1874, **4**, 1; Berg. Hütt. Ztg. 1874, 144; Dingl. pol. J. **214**, 78. — (2) Jahresber. f. 1873, 996.

hervorgerufen durch die Entwicklung der Gase, welche das Roheisen enthält, siliciumhaltiges Roheisen ist aber sehr arm an Gasen und zeigt daher beim Frischen im Sauerstoffstrom eine ähnliche Erscheinung wie Blei beim Abtreiben. — In feuerfesten Apparaten erhitzt liefert Roheisen stets Kohlenoxyd und zwar unter Aufnahme von Silicium in das Metall; das Kohleneisen ist demnach im Stande, die Kieselsäure der Silicate zu zersetzen, aus ihr Silicium abzuscheiden :

	Si	C
Ein Roheisen, welches ursprünglich enthielt	0·21 Proc.	5·32 Proc.
enthielt nach 48stündigem Erhitzen im Porcellantiegel	0·87 „	5·20 „
„ „ 24stündigem „ „ Gaizetiegel . .	1·07 „	3·90 „
Metallkugeln, die in die Gaize eindrangen, enthielten .	3·40 „	—
Ein Gufsstahl, welcher ursprünglich enthielt	0·10 „	1·54 „
enthielt nach 24stündig. Erhitzen im hessischen Tiegel	0·26 „	0·74 „
„ „ „ „ „ Gaizetiegel . .	0·80 „	0·70 „

Will man also Eisen schmelzen, ohne ihm Silicium zuzuführen, so mufs man Gefäfse aus Kalk oder Magnesia benutzen. Durch Schmelzen im Kalktiegel verliert aber siliciumreiches Eisen an seinem Siliciumgehalt. — Im Hochofen tritt die Aufnahme von Silicium erst ein nach der Bildung des Kohleneisens, also erst in der Rast, sie schreitet fort im Gestell und im Heerde des Ofens. Namentlich aus Silicaten der Alkalimetalle nimmt Eisen reichlich Silicium auf. Durch Zusammenschmelzen von Potasche, Kohle, Eisenfeilspänen und Kieselsäure erhielt man einen Regulus, der 15·16 Proc. Silicium und 2·94 Proc. Kohlenstoff enthielt.

John Parry (1) untersuchte die *von Eisen eingeschlossenen Gase.* Er brachte Stücke von Spiegeleisen, weifsem und grauem Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl in das Vacuum einer Sprengel'schen Pumpe und erhitzte die Proben :

50 g Spiegeleisen lieferten dabei 12 cbcm Gas in drei Stunden bei 15° C. und 760 mm Barometerstand.

50 g weifses Roheisen gaben in $6^1/_2$ Stunden 13 cbcm Gas.

37 g Schmiedeeisen lieferten in 2 Stunden 9·4 cbcm Gas.

4·75 g graues Roheisen gaben in 2 Stunden 15·81 cbcm Gas.

10 g Stahl endlich gaben in 2 Stunden 18·4 cbcm Gas.

(1) Am. Chemist 4, 254.

	Zusammensetzung der Gase in Procenten :			
	CO_2	CO	H	N
Aus Spiegeleisen	0·942	17·87	81·105	—
Aus weißem Roheisen	6·800	2·32	84·000	6·88
Aus Schmiedeeisen	9·920	34·262	54·100	1·718
Aus grauem Roheisen	1·600	5·200	89·700	3·250
Aus Stahl	16·550	24·352	52·610	6·488.

In ähnlicher Weise untersuchte Parry die *Gase, welche die Koks bei ihrer Darstellung zurückhalten.* Eine Kohle, welche 65·600 Proc. Kohlenstoff, 4·243 Proc. Wasserstoff, 0·807 Proc. Schwefel, 5·170 Proc. Asche, 24·180 Proc. Sauerstoff und Stickstoff enthielt, lieferte 77·28 Proc. Koks von der Zusammensetzung :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Asche	Sauerstoff u. Stickstoff
84·360	0·187	0·850	8·300	6·303 Proc.

Nach siebenstündigem Erhitzen enthielten die Koks :

89·459	Spur	0·795	8·450	1·305 Proc.

Parry untersuchte nun das Gas, welches die Koks bei diesem Erhitzen im Vacuum abgaben. 20 g Koks wurden 2½ Stunde erhitzt, sie lieferten dabei 301·5 cbcm Gas, welches enthielt :

Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Sumpfgas	Stickstoff
22·80	13·49	50·00	13·80	0·00 Proc.

Bei weiterem Erhitzen während 7 Stunden wurden 586 cbcm Gas geliefert von der Zusammensetzung :

3·10	3·30	93·45	0·00	0·00 Proc.

Bei weiteren 1½ Stunden wurden durch Erhitzen 65·6 cbcm Gas ausgetrieben :

5·721	5·150	86·129	—	— Proc.

Nach weiteren 1½ Stunden wurden wieder 80 cbcm Gas gesammelt :

4·800	5·110	90·090	—	— Proc.

Nach einer Stunde waren wieder 62·5 cbcm Gas erhalten :

9·65	0·70	89·65	—	— Proc.

Nach einer Stunde endlich waren noch 21·6 cbcm Gas gesammelt :

9·385	8·200	81·200	—	1·215 Proc.

Im Ganzen hatten also die 20 g Koks 1117·2 cbcm Gas geliefert während 14½ stündigem Erhitzen, d. h. 72·5 Volumina von einem Volumen Koks. Das Gas war noch nicht völlig ausgetrieben, der Versuch wurde durch das Zerbrechen der Glasröhre, in der die Koks erhitzt wurden, unterbrochen. Zu ähnlichen Resultaten kam Parry bei der Untersuchung einer anderen Kohlensorte. — Parry schlägt vor, den *Kohlenstoffgehalt in Eisensorten* in der Weise *zu bestimmen*, daſs man das Eisenpulver zunächst mit Kupfervitriol digerirt, sodann den unlöslichen Rest mit reinem Kupferoxyd gemischt erhitzt und die aus der vorher luftleer gemachten Röhre austretende Kohlensäure in einem calibrirten Rohre auffängt und dem Volumen nach bestimmt.

Fordos (1) beobachtete, daſs *Eisengranalien zum Reinigen von Flaschen für Getränke* dem Bleischrot vorzuziehen seien. Bleischrot läſst auf der Wandung der Flaschen einen dünnen Ueberzug von Bleicarbonat zurück, der vergiftend auf die später eingefüllten Flüssigkeiten wirken kann. Stücke von Eisendraht (4 bis 5 mm lange Theile von Eisendraht Nr. 16 bis 18 sind für Medicingläser, von Nr. 20 bis 22 für Weinflaschen zu verwenden) reinigen die Flaschen besser als Bleischrot und hinterlassen ganz unschädliches Eisenoxydhydrat auf der Oberfläche des Glases. Dieses Oxyd übt auf Rothwein keine Veränderung der Farbe aus, für feine Weiſsweine reinigt man die Flaschen zweckmäſsig mit Zinnschrot.

P. Tunner (2) berichtet über die Fortschritte im *mechanischen Puddeln*. Der rotirende Ofen von Danks hat mehrfach Eingang gefunden, namentlich in England; die groſse Schwierigkeit jedoch, ein haltbares Ofenfutter für diesen Apparat zu erhalten, läſst es zweifelhaft erscheinen, ob diese Methode des mechanischen Puddelns allgemein eingeführt wird. — Riley und Henley haben das von J. v. Ehrenwerth zuerst vor-

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 530; Compt. rend. **78**, 1911; Dingl. pol. J. **211**, 160; **213**, 82; Chem. News **30**, 176. — (2) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1874, Juli, S. 240 in Dingl. pol. J. **213**, 123.

geschlagene Princip bei Ihrer Construction eines mechanischen Puddelofens benutzt, in welchem eine horizontale, kreisrunde, an einer verticalen Spindel befestigte Pfanne unter einem dem gewöhnlichen Puddelofen ähnlichen Gewölbe rotirt. — Sehr wesentlich wurde dieser Ofen von Pernot verbessert, der der kreisrunden Pfanne eine solche Neigung gegen die Arbeitsöffnung zu giebt, dafs bei der Rotation ein Theil der geneigten Heerdsohle unbedeckt bleibt von Eisen und Schlacken. Dieser in den heifsen Luftstrom emporragende Theil der beweglichen Heerdsohle wird einer energischen Oxydation unterworfen sein, die Oxydationsproducte aber werden gleich nachher von dem Metall und Schlackenbade aufgenommen u. s. w. Mit Pernot's Ofen wird nur das Rühren, das Puddeln mechanisch vorgenommen, die Formung der Luppen u. s. w. geschieht in gewöhnlicher Weise. In einer Woche (elf 12stündige Schichten) erhielt man auf der Hütte von Petin und Gaudet in St. Chamond mit diesem Ofen 500 Centner Puddeleisen (ein gewöhnlicher Handpuddelofen liefert nur 240 Centner). 1000 kg Schmiedeeisen wurden aus 1030 kg Roheisen erzeugt (im gewöhnlichen Puddelofen sind 1200 kg Roheisen nöthig). Der Kohlenverbrauch wurde von 1500 auf 1200 kg vermindert.

Auch Th. M. Drown (1) theilt Seine Erfahrungen über Danks' Puddelofen mit. Auch Er weist darauf hin, dafs die Natur und Befestigungsart des Ofenfutters die meisten Schwierigkeiten bereite. Da aber mit diesem Apparate eine gröfsere Ausbeute an Puddeleisen zu erhalten sei, da namentlich auch die Entfernung von Phosphor aus dem Eisen gelinge und endlich, wie Siemens (2) gezeigt habe, dieser Ofen auch benutzt werden könne zur Gewinnung von Schmiedeeisen und Stahl aus den Erzen, so glaubt Drown diesem Puddelofen eine grofse Zukunft versprechen zu können.

F. C. Knowles (3) schildert eine neue Methode der *Ueber-*

(1) Engineering and Mining Journal **16**, Nr. 5; Berg. Hütt. Ztg. 1873, 456; Chem. Centr. 1874, 107. — (2) Jahresber. f. 1873, 1001. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 334.

führung von Roheisen in Schmiedeeisen und Stahl. Die grofsen Uebelstände, welche das gewöhnliche Puddeln mit sich bringt (grofser Wärmeverlust, grofser Eisenabbrand, unvollkommene Reinigung des Eisens) sucht Knowles zu beseitigen durch Trennung der Heizung von den chemischen Processen, durch Erzeugung einer sehr basischen Schlacke, die nicht mehr als 30 Proc. Kieselsäure enthält, durch Anwendung von Aetznatron und reinem Eisenoxyd zum Zweck der Entfernung von Schwefel und Phosphor aus dem Eisen, endlich durch Anwendung von Natriumnitrat oder Natriumpermanganat als Oxydationsmittel. — Als Wärmequelle benutzt Knowles ein Gemisch von Kohlenoxyd und auf 500° erwärmter Luft. Das Kohlenoxyd stammt entweder aus den Oefen, in denen das Eisen mit Koks oder Anthracit umgeschmolzen wurde, oder wird erzeugt durch Einwirkung der aus Kalkstein durch Glühen ausgetriebenen Kohlensäure, indem man diese durch glühende Kohlen treten läfst, oder endlich gewinnt man das Gas durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf Kohle. Kohlenoxyd und Luft werden in dem Verhältnifs gemischt, dafs Kohlensäure bei der Verbrennung in „neutraler Flamme" entsteht. Diese Kohlensäure kann wiederholt in Kohlenoxyd verwandelt werden, bis das Gemisch zu reich an Stickstoff wird; dann wird die Wärme der Verbrennungsgase zum Erhitzen von Dampfkesseln, Kalköfen u. s. w. in Anwendung gebracht. — Das Eisen wird in geschmolzenem Zustande in einen Ofen gebracht, der aus Gufseisen hergestellt ist und dessen Wände durch einen über sie fliefsenden Wasserstrom abgekühlt werden. Um der Schlacke nicht zu viel Kieselsäure zu bieten, bekommt dieser eiserne Gefäfsofen keine Ausfütterung von feuerfestem Thon, er wird im Inneren nur überzogen mit einer Art Email, welche aus Eisenoxydul oder Manganoxydul, Smirgel oder Bauxit und einer kleinen Menge von Aetznatron hergestellt ist. Diese Auskleidung soll sehr widerstandsfähig sein. Mit dem geschmolzenen Metall wird Pulver von reinem Eisenoxyd (Hämatit) in den Ofen gebracht und nun durch den Boden des Apparates das Gemisch von Kohlenoxyd und Luft eingeleitet. Durch diesen Gasstrom wird eine gehörige

Mischung des Ofeninhaltes erreicht. Ist bei dieser Behandlung das Silicium des Roheisens in eine Schlacke verwandelt, so wird diese entfernt und durch ein Gemisch von Aetznatron und reinem (kieselsäurefreien) manganhaltigen Eisenerz ersetzt. Ist durch diese Agentien mit dem Kohlenstoff zugleich Schwefel und Phosphor aus dem Roheisen entfernt, so wird das Product des Processes (Stabeisen oder Stahl) in Gänzeformen gegossen und sobald es in Wasser hinreichend abgekühlt ist unter Walzen, Hämmern u. s. w. bearbeitet. — Auf die Berechnung der bei diesem Processe zu Wirkung kommenden Wärmemengen, auf die Berechnung der Kosten des Verfahrens ist hier nicht der Ort einzugehen.

J. Alston Cabell (1) analysirte ein Eisen, welches in krystallähnlichen Granalien an der Wand des Schweifsofens gefunden wurde, in welchem Heaton-Stahl zum Schmieden angewärmt wurde. Das Eisen war weich, liefs sich leicht feilen und sägen, wurde durch Abschrecken nicht hart, hatte also die Eigenschaften von Stabeisen. Es besafs das spec. Gew. 7·86. Die chemische Zusammensetzung dieses weichen Eisens war folgende sehr auffallende:

Kohlenstoff	1·121	Proc.
Silicium	0·024	"
Schwefel	0·037	"
Phosphor	0·436	"
Eisen	98·382	"
	100 000.	

F. Kick (2) beobachtete, dafs das Brüchigwerden durch *molekulare Veränderung des Schmiedeeisens* nicht allein durch häufige Erschütterung, sondern auch durch plötzliche Abkühlung aus höherer Temperatur bewirkt werde. Kesselblech von 10 mm Dicke zeigte, als es nicht bis zum Rothglühen aber nahe an diese Temperatur erhitzt rasch in Wasser gekühlt war, eine etwa 1 mm dicke Schicht von krystallinischer Structur auf beiden Seiten des sehnig gebliebenen Kernes. — Kick glaubt, dafs

(1) Chem. News **30**, 142. — (2) Dingl. pol. J. **213**, 358.

diese Verhältnisse bei der Zerstörung von Dampfkesseln mitwirken könnten.

M. Koppmayer (1) stellte Beobachtungen an, um den *Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und specifischem Gewicht beim Bessemerstahl* zu erkennen. Aus derselben Roheisengattirung wurde der Stahl hergestellt, bei möglichst gleichem Flüssigkeitszustande in eine Form gegossen, welche einen quadratischen Querschnitt von 400 mm Seitenlänge besafs und das Gufsstück nachher ausgeschmiedet bis zu einem quadratischen Querschnitt von 30 mm Seitenlänge. Aus den verschieden weichen Stahlstücken wurden dann Späne von 15 bis 20 g Gewicht ausgedreht, von diesen das specifische Gewicht mit Hülfe der hydrostatischen Wage bei 13° C. bestimmt, gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt des Stahles durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff ermittelt :

	Kohlenstoffgehalt	Spec. Gewicht bei 13° C.
1.	0·14 Proc.	7·9219
2.	0·19 „	7·8784
3.	0·30 „	7·8754
4.	0·46 „	7·8711
5.	0·55 „	7·8632
6.	0·57 „	7·8569
7.	0·66 „	7 8530
8.	0·80 „	7·8434
9.	0·87 „	7·8378
10.	0·96 „	7·8291.

Boussingault (2) studirte die Veränderung des Eisens bei dessen Ueberführung in *Stahl durch Cementation.* Er wog und analysirte das Eisen vor und nach der Cementation. Eisen, welches aus Spatheisenstein und Hämatit in der Hütte von Ria (Ost-Pyrenäen) erblasen war in einem Holzkohlenofen, wurde in zwei Stücken der Cementation unterworfen. Das eine Stück besafs vor der Cementirung das Gewicht 4949·54 g, nachher wog es 4994·20 g, es hatte also um

(1) Dingl. pol. J. **211**, 22. — (2) Compt. rend. **78**, 1458.

44·65 g zugenommen. Die entsprechenden Zahlen bei dem zweiten Stücke waren 5124·00 g, 5199·60 g und 75·60 g :

	Zusammensetzung d. Eisens vor der Cementirung	Zusammensetzung d. Rohstahls 1.	2.
Eisen	0·99100	0·98200	0·97650
Chem. gebund. Kohlenstoff	0·00118	0·00995	0·01512
Silicium	0·00105	0·00107	0·00120
Schwefel	0·00012	0·00006	0·00005
Phosphor	0·00100	0·00125	0·00130
Mangan	0·00222	0·00220	0·00218
Nicht bestimmt	0·00343	0·00347	0·00365.

Ein Stück schwedisches Stabeisen von 2000·45 g Gewicht wog nach der Cementirung 2026·22 g, hatte also um 25·77 g zugenommen :

	Zusammensetzung des Eisens vor der Cementirung	Zusammensetzung des Rohstahls
Eisen	0·99450	0·98170
Kohlenstoff	0·00300	0·01580
Silicium	0·00016	0·00030
Schwefel	0·00015	0·00005
Phosphor	0·00057	0·00065
Mangan	0·00090	0·00070
Nicht bestimmt	0·00072	0·00080.

Bei allen Versuchen war der Rohstahl mit einer zarten Schicht von Graphit überzogen. Nach dessen Beseitigung zeigte sich die Oberfläche der Stäbe mit Blasen überzogen, im Inneren waren die Stäbe weifs. — Immer verliert das Rohmaterial bei der Cementirung eine kleine Menge von Eisen. Auch bei einem Versuche mit reinem Eisen trat bei der Cementirung dieser Verlust ein. Boussingault ist der Ansicht, dafs der in Kohlenasche nicht fehlende Gehalt an Chlormetallen die Veranlassung ist zur Verflüchtigung von Eisenchlorür. Das Cementirpulver nimmt übrigens immer etwas Eisen auf. — Während der Aufnahme von Kohlenstoff durch das Eisen wird Schwefel von letzterem abgegeben. Der Austritt von Schwefel schreitet weiter vor bei dem Raffiniren des Rohstahles, z. B. bei dem Umschmelzen. Der beste Stahl enthält nichts als Eisen und Kohlenstoff,

alle übrigen Bestandtheile des Schmiedeeisens müssen entfernt sein oder dürfen nur noch in Spuren im Stahl nachzuweisen sein. — Auf Anregung von Boussingault spricht sich H. St.-Claire Deville (1) aus über die Entstehung der *Blasen auf dem Rohcementstahl.* Er glaubt, dafs dieselben herrühren von Wasserstoff, der während der Cementation von Eisen absorbirt und nachher wieder frei würde. — Berthelot (2) meint, dafs das Eisen mit Wasserstoff, ähnlich wie das Palladium, bei dunkler Rothgluth eine chemische Verbindung bilde, die dann bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt würde. Auch die auf der Oberfläche des Rohstahles abgelagerte Graphitschicht hält Berthelot für das Zersetzungsproduct einer Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, welche vielleicht direct aus beiden Elementen entsteht, oder die sich bildet unter Vermittelung von Kohlenwasserstoffen. — Durch Chevreul (3), welcher die Aufmerksamkeit auf die Oele lenkt, die bei der Auflösung von Eisen und Stahl in Säuren entstehen, wird eine Discussion über die Natur des Stahles veranlafst, an der sich Boussingault (4), Dumas (5) und Pasteur (6) betheiligten, die aber etwas wesentlich Neues nicht ergab.

F. Kick (7) spricht über das *Aetzen von Eisen und Stahl.* Durch Aetzen der Oberfläche von eisernen Gegenständen bekommt man einen Einblick in die Structur des Metalles; man kann dadurch die Natur des Materials und die Art der Verarbeitung erkennen. Als Aetzflüssigkeit wendet man zweckmäfsig ein Gemisch von 1 Thl. Salzsäure, 1 Thl. Wasser und einer Spur Antimonchlorid (auf ein Liter Säure einen Tropfen concentrirte Antimonchloridlösung) an. Man umgiebt die zu ätzende, vorher durch Feilen oder Schleifen geebnete Stelle mit einem etwa 2 cm hohen Wachsrande, bringt dann die Säure in den so gebildeten Kasten und sieht nach je 1/2 Stunde, ob die

(1) Compt. rend. **78**, 1464. — (2) Ebendas. 1465. — (3) Ebendas. 1510. — (4) Ebendas. 1513. — (5) Ebendas. 1514. — (6) Ebendas. 1515. — (7) Dingl. pol. J. **212**, 40.

Aetzung tief genug vorgeschritten ist. Mufs sie noch tiefer werden, so erneuert man die Säure; ist schliefslich die Aetzung genügend, so wäscht man mit alkalisch gemachtem, dann mit reinem Wasser und schützt die Aetzung vor der Bildung von Rost durch Aufstreichen von Damarlack auf das getrocknete Präparat. Der Zusatz von Antimonchlorid zu der Aetzflüssigkeit wirkt dem schnellen Rosten entgegen. — Weiches sehniges Schmiedeeisen wird so gleichmäfsig geätzt, dafs die Aetzfläche licht und matt glänzend bleibt, Kohlenstoff scheidet sich wenig ab. Etwa vorhandene unganze Stellen und Aschenlöcher kommen zum Vorschein. — Feinkorneisen verhält sich ähnlich, die Aetzfläche ist meist noch gleichförmiger, aber dunkler. — Grobkorneisen und kaltbrüchiges Eisen wird von der Säure stark angegriffen, schon nach 10 Minuten färbt sich die Aetzfläche unter der Säure schwarz, nach 30 Minuten kann man einen schwarzen Schlamm abwaschen, das Metall selbst aber bleibt nachher schwarz und ist mit zahlreichen kleinen Löchern versehen. — Schmiedbarer Eisengufs (adoucirtes oder getempertes Eisen) wird von der Säure sehr stark geätzt und die Aetzung ist eine sehr ungleichförmige. — Puddelstahl, Cementstahl, Bessemerstahl liefern gleichmäfsige hellgraue Aetzflächen, in denen die Schichtungslinien und etwaige unganze Stellen hervortreten. Die feinsten Haarrisse treten bei der Aetzung deutlich hervor. — Graues Roheisen liefert dunkelgraue gleichförmige Aetzung. Weiches und halbirtes Eisen lassen deutlich die weifsen Bestandtheile als lichtgraue Partieen auf dem dunkeln, durch das graue Roheisen bedingten Grunde erkennen. — Durch Aetzung von fertiger Waare läfst sich so erkennen, welches Material verwendet wurde und wie man dasselbe verarbeitet hat. Die Art der Packetirung in den Walzwerken läfst sich am fertigen Stück in dieser Weise controliren. — Ohne Wiedergabe der dem Originale angefügten Zeichnungen ist dieser für Consumenten und Producenten gleich wichtige Gegenstand hier nicht näher zu besprechen.

H. Meidinger (1) lieferte einen Bericht über die *Galvanoplastik auf der Wiener Weltausstellung.* Demselben seien nur folgende Notizen entnommen. Die Firma Christofle u. Comp. in Paris fabricirt jetzt *bronzes incrustés,* d. h. Gegenstände aus Kupfer mit galvanisch erzeugten Zeichnungen in Gold und Silber. Die Kupferfläche wird zunächst an den Stellen, an denen die Zeichnungen auftreten sollen, mit Salpetersäure geätzt, die übrigen Theile sind durch einen Firnifs geschützt. Die geätzte Vertiefung wird nachher durch galvanisch niedergeschlagenes Silber oder Gold ausgefüllt, sodann die Fläche des Gegenstandes geschliffen. Durch Oxydation oder Schwefelung der Kupferfläche kann man den Zeichnungen einen rothen oder schwarzen Grund geben. — Dieselbe Firma schlägt auch gefärbtes Gold galvanisch auf Gegenständen zur Ornamentirung nieder. — Das *Vernickeln* von Gebrauchs- und Haushaltungsgegenständen wird jetzt in grofsem Mafsstabe vorgenommen. — Zur Herstellung grofser und geschlossener monumentaler Gegenstände benutzen Christofle u. Comp. eine eigenthümliche Methode. Sie schlagen das Kupfer in der Form nieder, welche sofort das ganze Stück liefert; sie vermeiden das immer leicht störende Zusammensetzen einzelner Theile. Eine gleichmäfsige Abscheidung von Kupfer in allen Theilen der Form erreichen sie dadurch, dafs sie der Formwandung in möglichst gleichem Abstande von allen Theilen Bleiplatten gegenüber stellen und die Kupfervitriollösung zwischen Form und Blei durch eine starke Batterie zersetzen. Am Bleipole entwickelt sich dann Sauerstoff, der die Flüssigkeit in Bewegung setzt und die ihres Kupfers beraubten Antheile derselben durch frische concentrirte Lösung ersetzt. Genannte Firma hat so Figuren bis zu 9 m Höhe geliefert. — Als Elektricitätserreger werden in galvanischen Ateliers vorzugsweise die Bunsen'sche

(1) Badische Gewerbezeitung 1874, 1; Chem. Centr. 1874, 680; Pol. Centr. 1874, 1024.

und die einfache Kupfer-Zink-Schwefelsäure-Batterie benutzt. Daneben findet man auch die Meidinger'sche Modification der Daniell'schen Batterie. Die neue Inductionsmaschine von Gramme scheint vielfach Eingang in galvanische Werkstätten zu finden.

G. Schäffer (1) berichtet über Th. Schlumberger's Verfahren, um *gufseiserne Walzen für den Zeugdruck galvanisch zu verkupfern.* Die eisernen Walzen werden, nachdem sie abgedreht sind, zuerst in einer alkalischen Flüssigkeit abgebeizt, sodann mit reinen Feilen behandelt, so dafs die Oberfläche rein metallisch ist. Sorgfältig ist diese sodann vor der Berührung mit den Fingern, vor dem Athem zu schützen. So vorbereitet kommt die Walze in ein Bad, in welchem mit einer Lösung von 2 Thl. Natriumsulfat, 4 Thl. Soda, 3 Thl. Cyankalium in 16 Thl. Wasser entweder eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 12 Thl. Wasser, oder eine solche von 2 Thl. Kupferacetat und 3 Thl. Ammoniak in 10 Thl. Wasser vermischt ist. In diesen alkalischen Bädern läfst man die Walze unter Wirkung einer Batterie von 4 bis 6 Elementen sich mit Kupfer überziehen. Nach 24 Stunden pflegt die ganze Walze gleichmäfsig verkupfert zu sein, man bürstet sie dann, wäscht mit angesäuertem Wasser und führt sie sodann in ein saures Bad, in welchem eine Kupfervitriollösung von 20° B. sich befindet, der auf je 150 Liter 0·5 l Schwefelsäure zugesetzt wurde. Bei 15 bis 18° C. erhält hier die Walze in drei bis vier Wochen einen 0·75 mm dicken Kupferüberzug. Man mufs durch öfteres Drehen der Walze für gleichmäfsige Verkupferung sorgen und erhält durch Kupferbleche die Concentration des Bades constant. Uebrigens ertragen diese verkupferten Eisenwalzen Druck bei Weitem nicht so gut, wie reine Kupferwalzen, die Kupferschicht löst sich leicht vom Eisenkern ab und bei irgend welcher Beschädigung kommt leicht eine störende chemische Wirkung des Eisens zum Vorschein.

(1) Bull. société industr. Mulhouse **44**, 120 in Dingl. pol. J. **212**, 431.

Paul Weiskopf (1) erzeugt *grüne Bronzirung auf Eisen*, indem Er die geputzten Gegenstände mit einer Lösung von 1 Thl. sylvins. Silber in 20 Thl. Lavendelöl bestreicht und dann rasch auf 150° C. erwärmt. Um bronzirte Zeichnungen hervorzubringen ersetzt man das Lavendelöl passend theilweise durch venetianischen Terpentin oder eine Lösung von Colophonium in Lavendelöl. Auf solchen Zeichnungen haftet nachher galvanische Verkupferung nicht, während diese auf den nicht bronzirten Eisenstellen sehr gut anzubringen ist. — Kupfer, Messing, Tombak färben sich mattgrau, wenn man sie mit der obigen Silberlösung bestreicht und auf 250° C. erwärmt. Dieser Ueberzug mufs aber, da er nicht sehr widerstandsfähig ist, durch Lackiren geschützt werden.

S. P. Sharples (2) macht darauf aufmerksam, dafs zum *Vernickeln von Metallen* (3) am besten ein Bad von schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak verwendet werde. Den zu vernickelnden Gegenständen mufs eine gegossene Platte von Nickel als Anode gegenüber gestellt werden, die gröfser ist als der Gegenstand. Der Strom, der zur Zersetzung des Nickelsalzes angewendet wird, darf nur schwach sein, drei Daniell'sche oder zwei Bunsen'sche Elemente reichen aus. Eisen mufs vor der Vernickelung verkupfert werden.

Martin und Delamotte (4) verwenden folgende Lösung zum *Vernickeln* der Metalle. In 15 l Wasser löst man 1250 g Citronensäure, 500 g Salmiak (oder Ammoniumsulfat) und 500 g Ammoniumnitrat, erhitzt die Lösung auf 80° C. und sättigt sie allmählich mit frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat. Man sättigt sie nachher mit 2·5 l Ammoniak und verdünnt auf 25 l. Nach dem Erkalten fügt man noch 500 g Ammoniumcarbonat zu, läfst absitzen und filtrirt. Die Flüssigkeit erscheint nun schwarzblau, enthält etwa 50 g Nickel im Liter und hat das spec. Gew. 11° B. Man fällt aus ihr das Nickel zweckmäfsig bei 50° C.

(1) Dingl. pol. J. **213**, 358. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 160. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1105; f. 1872, 969. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1317; Dingl. pol. J. **211**, 74.

Ein Zusatz von Kali oder Natron erlaubt es, dickere Schichten von Nickel galvanisch niederzuschlagen.

Nach Böttger (1) kann man *Zinkblech schwärzen*, indem man dasselbe nach dem Abputzen mit Salzsäure und Sand in eine Lösung von gleichen Gewichtstheilen Kaliumchlorat und Kupfervitriol in 36 Gewichtstheilen Wasser eintaucht, mit Wasser wäscht, trocknet und in eine Lösung von Asphalt in Benzol eintaucht. Schleudert man den Ueberschufs dieser Lösung ab und reibt nach dem Trocknen mit einem Baumwollenbausch, so bekommt man schwarze Tafeln, die namentlich zu Bedachungen sich vorzüglich eignen.

C. Künzel (2) fand wiederholt Gelegenheit, *chlorhaltige Metalle* zu beobachten. Aus einer salzs. Lösung wurden *Nickel* und Kupfer durch Kalk niedergeschlagen. Nickel fällt hier als reines Oxydulhydrat, Kupfer als Oxychlorür. Der Niederschlag wurde getrocknet, in Würfel vertheilt, reducirt. Dabei erhielt man nur schwammiges Nickel, nicht die bekannten festen Würfel; in Folge der Verdampfung von Chlorkupfer waren die Würfel porös geworden. Aber das Nickel liefs sich durchaus nicht zur Herstellung von weichem Argentan verwenden, das mit ihm erschmolzene Neusilber war spröde. Künzel beobachtete, dafs dieses Metall noch 0·13 bis 0·18 Proc. Chlor enthielt. — Eben so fällt *Eisen*, aus Weifsblechabfällen durch Beizen mit Salzsäure gereinigt, meistens chlorhaltig aus. Wenn man das Eisen für sich packetirt und walzt, bekommt man kaltbrüchiges Product. Dieses chlorhaltige Eisen läfst sich übrigens im Puddelofen sehr gut verwerthen. Man mufs es der Charge zusetzen in dem Momente, wo der Inhalt des Ofens am lebhaftesten schäumt; man kann so durch den Chlorgehalt des Eisens einen etwaigen Phosphorgehalt der Charge entfernen. — *Zink*, welches in einer belgischen Hütte aus dem beim Verzinken von Eisenblech abfallenden Zinkgekrätz dargestellt

(1) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1873, 21 in Dingl. pol. J. **212**, 440. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1874, 6; Dingl. pol. J. **212**, 170.

wurde, enthielt auch 0·2 bis 0·3 Proc. Chlor und war deshalb vollkommen unwalzbar.

Barett (1) beobachtete, dafs *glühende Metalle in Wasser, welches Seife, Albumin, Glycerin oder andere organische Substanzen enthält, nicht abgeschreckt werden.* Taucht man z. B. eine glühende Kupferkugel in Seifenwasser, so tritt nicht die lebhafte Dampfentwickelung ein, wie bei der Berührung von glühenden Metallen mit Wasser. Die Kugel glüht in der Seifenlösung fort. Sie ist umgeben von einer Dampfhülle, an deren Oberfläche das Licht vollkommen reflectirt wird, so dafs das Kupfer wie mit oxydirtem Silber umgeben erscheint. Bei längerem Verweilen der Kupferkugel im Seifenwasser nimmt die Dampfhülle allmählich an Dicke ab, bis schliefslich bei der Berührung des Metalls und des Seifenwassers plötzlich eine ungemein heftige Dampfentwickelung eintritt.

Metalloïde; Säuren, Oxyde, Salze.

Ad. Ott (2) beschreibt einen von Osc. Löw construirten Apparat zur Erzeugung von *Ozon zu industriellen Zwecken.* Bei diesem Apparate ist die Beobachtung von C. Than (3) benutzt, dafs Ozon in reichem Mafse sich entwickelt, wenn Leuchtgas oder ähnliche wasserstoffhaltige Substanzen in einem raschen Luftstrome verbrennen. Der in der Originalabhandlung abgebildete Apparat soll zu der Entfuselung von Branntwein oder zu der Fabrikation von Essig dienen.

Ferd. Fischer (4) suchte den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des *Kesselspeisewassers und des Kesselsteines* zu erklären. Directe Versuche zeigten Ihm, dafs Gyps in den Kesselsteinen nicht vorkommt, dafs vielmehr das Calciumsulfat als $2CaSO_4 + H_2O$ oder ganz wasserfrei in den

(1) Monit. scientif. [3] 4, 91. — (2) Dingl. pol. J. 212, 130. — (3) Jahresber. f. 1870, 216. — (4) Dingl. pol. J. 212, 208.

Kesselstein eingeht. Die Löslichkeit des Calciumsulfats wird durch die Gegenwart von Chloralkalien vermehrt, durch Temperatur- und Drucksteigerung vermindert. Herrscht im Kessel ein Druck von mindestens 3·5 Atm., so fällt das Calciumsulfat wasserfrei nieder. — Die Magnesia wird häufig in Kesselsteinen frei von Säuren, als Hydrat gefunden. — Auch kohlens. Kalk kann ohne gleichzeitige Ablagerung von Calciumsulfat feste Krusten liefern, namentlich wenn das Wasser, z. B. bei fehlerhafter Anwendung von de Haën's Wasserreinigungsmethode (1), freien Aetzkalk enthält. — Derselbe (2) bespricht in einem längeren Aufsatze die im Laufe der Zeit für *Kesselexplosionen* gefundenen Veranlassungen, unter besonderer Berücksichtigung von Kesselstein- resp. Schlammablagerungen.

K. Birnbaum (3) theilt die Resultate einer Untersuchung von Kesselspeisewasser und Kesselstein mit, aus der hervorgeht, daſs das Anwärmen des Speisewassers mit fetthaltigem Dampf die Veranlassung war zu der Bildung eines Kesselsteines, der durch seinen Gehalt an Kalkseife (7 bis 8 Proc.) die vollständige Benetzung der geheizten Kesselwand verhinderte, eine Ueberhitzung der letzteren ermöglichte und dadurch den Kessel zerstörte.

A. Gawalovski (4) wendet gewöhnliche Syphonflaschen zur Herstellung von *kohlens. Wasser* an, indem Er in dieselben vor der Füllung mit Wasser ein Röhrchen aus Zinn einführt, das an einer Seite dicht geschlossen ist, an der anderen Seite aber einen mit Oeffnungen versehenen Schraubenstopfen trägt und welches Natriumdicarbonat und Weinsäure, durch eine gelochte Zinnplatte von einander getrennt, enthält.

O. Hausamann (5) construirte einen *Apparat zum Auflösen von Salzen* u. s. w. Derselbe besteht aus einem Kessel, in welchem ein Rührwerk thätig ist, das wie ein Segner'sches Rad durch ausströmenden Dampf bewegt wird. An den Armen

(1) Jahresber. f. 1873, 1009. — (2) Dingl. pol. J. **213**, 296. — (3) Dingl. pol. J. **213**, 488. — (4) Dingl. pol. J. **213**, 402. — (5) Dingl. pol. J. **213**, 129.

dieses Rades hängen Ketten, die auf dem Boden des Kessels schleifen.

W. Weldon (1) nahm in England ein Patent darauf, das *Chlor aus dem Kochsalz* bei Befolgung des Ammoniakprocesses bei der Sodafabrikation in der Weise zu gewinnen, dafs man die Salmiaklösung durch Magnesia oder Zinkoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd zersetzt und aus diesen Chloriden nachher durch Erhitzen in Luft- oder Dampfstrom Salzsäure resp. Chlor austreibt.

W. Weldon (2) schilderte in einer umfangreichen Abhandlung Seinen schon früher (3) wiederholt erwähnten Procefs zur *Regenerirung des Manganperoxyds* aus den Chlorbereitungsrückständen. Dieser Aufsatz enthält als neu nur die Angabe, dafs es Weldon jetzt gelungen ist, ein saures Calciummanganit von der Zusammensetzung CaH_2, 2 (MnO_3) zu erhalten, während Er früher nur im Stande war, nach Zusatz von Kalk zu den Chlorlaugen durch Oxydation die neutrale Verbindung $CaMnO_3$ zu erzeugen. Näheres theilt Er nicht mit über die Bedingungen, unter denen sich die saure Verbindung bildet. Ihre Entstehung ist aber in so fern von Wichtigkeit, als sie bei der Behandlung mit Salzsäure nicht so viel von dieser zur Neutralisation des Kalks in Anspruch nimmt, als die neutrale Combination.

A. Guerout (4) berichtet ausführlich über einen von Deacon im Jahre 1872 (5) gehaltenen Vortrag über die experimentellen Grundlagen von Deacon's *Chlorprocefs*.

R. Hasenclever (6) bespricht die Methode der *Chlorbereitung nach Deacon*. Während der billige Preis der Salzsäure in England es erlaubt, das Weldon'sche Verfahren der Chlorfabrikation immer mehr durchzuführen, ist das in Deutschland, wo die Salzsäure als solche gut verwerthet werden kann,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1323; Dingl. pol. J. **211**, 245. — (2) Monit. scientif. [3] **4**, 891. — (3) Jahresber. f. 1867, 911; f. 1869, 1031; f. 1871, 1009. — (4) Monit. scientif. [3] **4**, 804. — (5) Jahresber. f. 1872, 971. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 2; Dingl. pol. J. **211**, 195; vgl. Jahresber. f. 1870, 1110; f. 1871, 1009; f. 1872, 971; f. 1873, 1011.

nicht möglich, in Deutschland findet daher das Deacon'sche Verfahren mehr Eingang und ist z. B. die Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen im Begriff, diese Methode der Chlorbereitung anzuwenden. Deacon hat seine Apparate in neuerer Zeit so vervollkommnet, dafs Er Chlorkalk mit 35 Proc. Chlor darstellt und dabei für 100 Chlorkalk nur 50 Steinkohlen verwendet. Hasenclever theilt aus einer von Deacon und Hurter veröffentlichten Brochure folgende Beobachtungen über die für die Chlorbereitung günstigsten Verhältnisse mit:

1. Einflufs der Temperatur auf die Zersetzung der Salzsäure bei constanter Geschwindigkeit und Mischung der Gase:

Proc. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit Meter in Secunden	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
35·7	0·0087	378°	1·5
32·5	0·009	378	8·6
35·4	0·0104	457	28·1
36·9	0·0087	498	66·2
38·6	0·0095	511	66·1
40·6	0·0093	558	61·2.

2. Zersetzung der Salzsäure bei gleicher Temperatur, gleicher Geschwindigkeit, aber verschiedener Mischung der Gase:

Proc. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit Meter in Secunden	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
41·9	0·0067	438°	26·2
30·0	0·0068	438	40·3
22·0	0·0061	438	60·5
21·5	0·006	438	62·0
18·9	0·0065	438	69·1
15·7	0·0062	438	83·8.

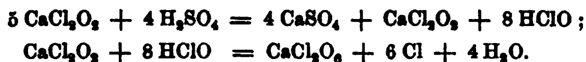
3. Zersetzung der Salzsäure bei constanter Temperatur und Mischung, aber verschiedener Geschwindigkeit der Gase:

Proc. Salzsäure im Gemische	Geschwindigkeit Meter pro Secunde	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
37·2	0·00073	438°	42·9
36·0	0·00127	440·5	43·4
38·8	0·00265	406·6	28·4
40·4	0·0061	432	15·2
39·0	0·0093	438	16·0
40·2	0·0038	438	7·2.

Stücke von Kupfervitriol wirken gerade so, wie die mit diesem Salze imprägnirten Thonkugeln. Praktische Schwierigkeiten verbieten es von dieser unzweckmäfsigen Form der Thonkörper abzugehen und dieselben durch solche mit gröfserer Oberfläche zu ersetzen. — Das Chlor erhält man nach Deacon's Procefs so verdünnt, dafs man den Kalk zur Absorption auf einer etwa sechs Mal gröfseren Fläche ausbreiten mufs, als gewöhnlich. — Deacon's Apparat, bei dem hinter den Chlorabsorptionskammern ein Ventilator die Bewegung der Gase durch das ganze System regulirt, bietet den Vortheil, dafs aus dem Sulfatofen nie Salzsäuregas in die Atmosphäre gelangen kann.

E. Richters und G. Juncker (1) veröffentlichen Beiträge zur Chemie des *Chlorkalks*, in denen Sie eigene Erfahrungen mittheilen und die neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand von Kolb (2), Göpner (3) u. A. kritisch besprechen. Sie behandelten Chlorkalk mit Phosphorsäure, welche 4 Proc. von dem normalen Hydrat enthielt. Eine solche Säure treibt auch in der Wärme aus Chlorcalcium keine Salzsäure aus. Da nun der Chlorkalk beim Erwärmen mit der Phosphorsäure nur Chlor lieferte und die Lösung nach dem Austreiben des freien Chlors noch kleine Mengen Chlorcalcium enthielt, so kommen Richters und Juncker zu dem Schlufse, dass der trockene Chlorkalk zu betrachten sei als eine Verbindung von Kalk mit Chlor, dafs aber der Chlorkalk weder Chlorcalcium, noch Calciumhypochlorit als constituirenden Bestandtheil enthielte. Bei der Behandlung des Chlorkalkes mit Wasser wird aber die chlorhaltige Verbindung zersetzt in Chlorcalcium und Calciumhypochlorit. Die früheren Beobachtungen über das Verhalten einer wässerigen Lösung von Chlorkalk gegen Mineralsäuren, nach denen hierbei bald Chlor, bald unterchlorige Säure auftreten sollte, erklärten Richters und Juncker nach folgenden Gleichungen :

(1) Dingl. pol. J. **211**, 31. — (2) Jahresber. f. 1872, 236. — (3) Jahresber. f. 1873, 249; Monit. scientif. [3] **4**, 729.



$$5\,CaCl_2O_2 + 4\,H_2SO_4 = 4\,CaSO_4 + CaCl_2O_2 + 8\,HClO\,;$$
$$CaCl_2O_2 + 8\,HClO = CaCl_2O_6 + 6\,Cl + 4\,H_2O.$$

Der Chlorkalk enthält aber in der Regel, wenn auch nur kleine Mengen, Chlorcalcium. Göpner war der Ansicht, dafs der Salzsäuregehalt des fabrikmäfsig benutzten Chlors dieses Chlorcalcium entstehen liefse. Richters und Juncker weisen darauf hin, dafs die Feuchtigkeit, die im Fabrikbetriebe dem Chlor nicht vollständig entzogen werden könnte, Veranlassung zur Bildung von Chlorcalcium und Calciumhypochlorit aus dem Chlorkalke geben könnten, dafs aber Calciumhypochlorit unter Einflufs der Wirkung von Chlor nach der Gleichung : $3\,CaCl_2O_2 = 2\,CaCl_2 + CaCl_2O_6$ in Calciumchlorat und Chlorcalcium zerfalle. — Das Vorkommen von Kalkhydrat im Chlorkalk, die Unmöglichkeit, das Kalkhydrat vollständig in Chlorkalk zu verwandeln, hatte Göpner in der Weise erklärt, dafs der Kalk oberflächlich in Chlorcalcium verwandelt würde (durch den Salzsäuregehalt des Chlors) und dafs diese Chlorcalciumschicht den Kern von Kalk vor der Wirkung des Chlors schütze. Richters und Juncker sind vielmehr der Ansicht, dafs die Entstehung von hygroskopischen Salzen, wie Chlorcalcium und Calciumhypochlorit, dem Kalkhydrat, resp. dem Chlorstrom die Feuchtigkeit so entziehe, dafs aus Mangel an Wasser die Wirkung zwischen Chlor und Kalkhydrat verhindert werde.

Gegenüber diesen Angaben von Richters und Juncker werden die Ansichten Göpner's in einem mit F. K. (1) unterzeichneten Artikel vertheidigt. Die hier gemachten Einwürfe suchen Richters und Juncker zu widerlegen (2).

P. Thibault (3) gewinnt das *Jod aus Phosphoriten,* indem Er bei der Behandlung dieser Mineralien mit Schwefelsäure zum Zweck der Superphosphatfabrikation einen geeigneten Apparat anwendet, in dem das Mineralpulver und die Schwefelsäure mit einander gemischt werden, während ein durch den Apparat ge-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 461; Monit. scientif. [3] **4**, 725. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 339. — (3) Compt. rend. **79**, 384; Chem. News **30**, 166.

sogener Luftstrom die freiwerdenden Säuren in einen Koksthurm führt, der aus Eisen construirt ist und über dessen Koks Wasser wiederholt herabfällt. Das Wasser nimmt Eisenjodür auf und man kann es so weit sättigen, dafs es 8 g Jod im Liter enthält. Durch Kupfervitriol wird dann das Jod gefällt, das Kupferjodür mit rauchender Schwefelsäure zersetzt und dabei das Jod sublimirt. — Einen ähnlichen Procefs liefs sich L. Thiercelin (1) patentiren.

F. Sestini (2) weist darauf hin, dafs der *Einflufs des Gypses bei der Gewinnung des Schwefels durch Destillation* durch die Reactionsgleichung : $CaSO_4 + 2S = 2SO_2 + CaS$ sich ausdrücken lasse, dafs also in dieser Weise der Ausspruch der Bergleute, dafs der Gyps den Schwefel verzehre, sich erkläre.

H. Schiff (3) theilt einen Auszug aus einem Berichte des Ingenieurs L. Parodi über den gegenwärtigen Stand der *Schwefelgewinnung in Sicilien* mit. Die verschiedenen Vorschläge in Bezug auf rationellen Grubenbau, Benutzung von Dampfkraft u. s. w. haben wegen des allgemeinen Mangels an Brennmaterial den Calcarone-Betrieb noch nicht ganz verdrängen können. Man fördert jetzt das schwefelführende Gestein aus 250 Gruben und gewinnt etwa 2 Mill. Centner Schwefel. Bei rationellem Betriebe könnte man 3 bis 4 Mill. Centner erzielen, die man für 10·5 Frcs. pro Centner aufs Schiff liefern könnte. Nach Parodi's Berechnung würden die Lager in Sicilien etwa noch 200 Mill. Centner Schwefel geben.

R. Radau (4) lieferte eine französische Bearbeitung von Lorenzo Parodi's Bericht über die *Schwefelindustrie auf Sicilien*.

W. Hasenbach (5) suchte die *Salpetersäureverluste* bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu bestimmen, welche durch Absorption in der Kammersäure bedingt sind. Er benutzte dazu

(1) Bull. soc. chim. [2] **22**, 485; Chem. News **29**, 124. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 241; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1295. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 358. — (4) Monit. scientif. [3] **4**, 816. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 678; Dingl. pol. J. **214**, 136.

die Ermittelung des Stickstoffgehaltes in der Kammersäure nach einer einfachen und genauen Methode, die darin besteht, dafs man die Schwefelsäure, welche Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält, mit Ammoniumsulfat zusammen erhitzt und das frei werdende Stickgas volumetrisch bestimmt. Um diese Methode auf ihre Genauigkeit zu prüfen, bestimmte Er zunächst in einer nitrosen Schwefelsäure (Thurmsäure) den Stickstoffgehalt nach der Methode von Siewert, nach der die Schwefelsäure in Kalilauge vorsichtig gelöst und aus dieser Lösung durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisenfeile der Stickstoff als Ammoniak entwickelt wird. Er erhielt so 0·10619 und 0·10620 g Stickstoff in 10 cbcm der Säure. 10 cbcm derselben Säure wurden sodann mit Schwefelsäure von 1·66 spec. Gew. auf etwa 150 cbcm verdünnt, hierzu etwa 6 g Ammoniumsulfat gegeben und sodann in einem Kohlensäurestrom unter Erwärmen das Stickgas ausgetrieben. Er erhielt so 0·248528 g Stickgas. Es fragte sich nun, wie viel von diesem Stickstoff von dem Ammoniumsulfat, wie viel von dem Gehalte der Schwefelsäure an Oxydationsstufen des Stickstoffs geliefert sei. Bei Gegenwart von Untersalpetersäure müfste die Reaction nach der Gleichung $3\,NO_2 + 4\,NH_3 = 6\,H_2O + 7\,N$ verlaufen, dagegen bei Gegenwart von salpetriger Säure nach der Gleichung: $N_2O_3 + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 4\,N$; im ersten Falle müfsten also $^3/_7$, im letzten Falle die Hälfte des erhaltenen Stickstoff aus der nitrosen Schwefelsäure stammen. $^3/_7 . 0{\cdot}248528$ ist aber = 0·106512, eine Zahl, welche mit der oben direct erhaltenen sehr nahe übereinstimmt, die nitrose Schwefelsäure enthält also den Stickstoff in der Form von Untersalpetersäure. Die Kammersäure wurde in ähnlicher Weise untersucht. Durch Reduction der Oxydationsstufen des Stickstoffs in der Kammersäure durch schweflige Säure, Glühen der entweichenden Gase mit Kupfer und Sammeln derselben über Kalilauge wurde der Stickstoffgehalt direct bestimmt und das hier erhaltene Resultat mit dem verglichen, welches man erhielt beim Erwärmen der Kammersäure mit Ammoniumsulfat. Auch hier erhielt Hasenbach in beiden Fällen übereinstimmende Resultate, wenn Er die Kammersäure vor dem Zusatz des Ammo-

niumsulfats mit dem gleichen Volum Schwefelsäure von 1·85 specifischem Gewicht versetzte und von dem direct beobachteten Stickstoffgehalt $^{8}/_{7}$ für die Kammersäure in Rechnung brachte. 400 cbm Kammersäure enthielten 0·0445 g Stickstoff. Das entspricht 16·9 g Chilisalpeter in 1 Kubikfuſs Säure. Bei einer Production von 60000 Ctnr. Schwefelsäure (66grädig) beträgt danach der durch die Absorption in der Kammersäure bedingte Verlust 38 Ctnr. Chilisalpeter oder 6 Proc. von der Menge Salpeter, die zur Fabrikation dieses Quantums Säure nöthig ist.

C. Büchner (1) kritisirt diese Arbeit von Hasenbach. Er ist der Ansicht und unterstützt dieselbe durch Versuche, daſs bei der obigen Einwirkung der nitrosen Schwefelsäure auf Ammoniak die Hälfte des freiwerdenden Stickstoffs von den in der Schwefelsäure gelösten Oxydationsstufen des Stickstoffs geliefert würde, daſs also die Schwefelsäure salpetrige Säure enthielte. Unter dieser Voraussetzung sei aber die Tabelle von Gerstenhäfer, die sich auf die Titration der Säure mit saurem Kaliumchromat stütze, richtig und nicht so unbrauchbar, als Hasenbach glaube. Büchner stellt als Ursachen für Salpeterverluste in Schwefelsäurefabriken namentlich folgende Punkte auf : Ungleichmäſsige Arbeit, plötzliche Veränderung in der Zusammensetzung der Eintrittsgase, endlich Einwirkung von heiſser schwefliger Säure auf Stickstoffoxydationsstufen.

Die Beobachtung von Fr. Kuhlmann (2), daſs bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure Stickoxydul, ja Stickstoff gebildet würde, veranlaſste Fr. Vorster (3), die *chemischen Functionen des Glover-Thurmes in der Schwefelsäurefabrikation* zu studiren. Die Beobachtungen, zum Theil am Glover-Thurm selbst, zum Theil im Laboratorium gemacht, führten zu folgenden Resultaten : Ein Glover-Thurm, dessen Seitenwände etwa 3 m lang sind und dessen innere Höhe etwa

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1665. — (2) Aus Beilstein's Bericht über die chemische Groſsindustrie auf der *Wiener* Ausstellung in Dingl. pol. J. **211**, 24. — (3) Dingl. pol. J. **213**, 411 u. 506; Chem. Centr. 1874, 713 u. 728.

9 m mifst, verdampft pro 24 Stunden 1400 kg Wasser. In derselben Zeit findet in dem Thurme durch Wechselwirkung zwischen der nitrosen Säure, die den Thurm von oben nach unten durchfliefst, und der schwefligen Säure, die von den Kiesbrennern kommt, die Bildung von 550 bis 600 kg Schwefelsäurehydrat statt. Von der den Thurm durchfliefsenden Schwefelsäure werden 3·5 bis 4 Proc. verflüchtigt und gelangen mit der schwefligen Säure in die Bleikammern. Die in den Thurm eingeführte nitrose Säure wird im Thurme vollständig denitrirt. Zwischen 40 und 70 Proc. der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen der nitrosen Säure werden hierbei bis zum Stickstoff desoxydirt; mit zunehmender Temperatur nimmt diese vollständige Reduction zu Stickstoff zu. — Vorster ist daher geneigt, den Glover-Thurm nur zur Concentration der Kammersäure zu benutzen, die Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure aus dem Gay-Lussac jedoch nimmt man rationeller vor durch directe Einführung dieser Säure in die Bleikammer nach vorhergehender Mischung mit Wasser. — Vorster berechnet, dafs durch diese Art der Arbeit in England der Verbrauch des Salpeters von 5 Proc. der verbrannten Menge Schwefel auf 3 Proc. erniedrigt, dafs dadurch 3600000 kg Natronsalpeter jährlich in England gespart werden könnten.

J. Glover (1) vertheidigt Seinen in den Schwefelsäurefabriken benutzten Thurm gegen den Vorwurf, derselbe sei sehr theuer. Er macht darauf aufmerksam, dafs ein in Wallsend im Januar 1868 errichteter Thurm 450 Pfd. Sterl. kostete und seitdem bis zum 14. August 1874 für 70 Pfd. Sterl. Reparaturen nothwendig machte. Während dieser Zeit concentrirte dieser Thurm 73000 Tonnen (à 1000 kg) Schwefelsäure auf das spec. Gew. 1·750, ohne andere Wärme zu beanspruchen, als die von 15400 Tonnen verbrannter Pyrite.

Fr. Bode (2) beschreibt die Apparate, welche auf den

(1) Chem. News 30, 120; Dingl. pol. J. 213, 512. — (2) Dingl. pol. J. 213, 25.

Freiberger Hütten zur *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen* benutzt werden. Man fällt dort das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die nicht verdünnte Kammersäure (50° B.). Durch Vervollkommnung der Flug-Staubkammern hat man es dahin gebracht, dafs in der Schwefelsäure nur 0·05 Procent arsenige Säure enthalten sind, so dafs einmalige Fällung genügt, um alles Arsen zu beseitigen. Das Schwefelwasserstoffgas wird aus einem Rohstein entwickelt, der aus Stuffkies, geröstetem Stuffkies, schwefelhaltigen Abbränden von der Arsensublimation und Bleischlacken erschmolzen wird und der etwa 5 Pfundtheile Silber enthält, die aus den in Säuren nicht löslichen Rückständen der Schwefelwasserstoffbereitung gewonnen werden. Der Schachtofen, in welchem dieser Stein erschmolzen wird, ist im Original eingehend geschildert. Die Erzeugung des Schwefelwasserstoffs geschieht in einem Apparate, der aus zwei Kästen besteht. Der eine Kasten enthält Schwefeleisen und Säure, der andere dient dazu, die Vitriollösung aufzunehmen, wenn das entwickelte Schwefelwasserstoffgas nicht zur Fällung benutzt wird und im Entwicklungsgefäfs Druck hervorbringt. Auf 100 Ctr. Kammersäure braucht man 150 Pfd. Schwefeleisen. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Kammersäure wird in einem Thurm aus Bleiblech vorgenommen. In diesen strömt die Säure durch neun Oeffnungen oben ein, sie wird durch Kipptröge auf 24 übereinander liegende Reihen von dachförmig gebogenen Bleiblechen vertheilt, die ihre spitzen Kanten nach oben richten und wechselständig angebracht sind. Diesem fein vertheilten Regen von Schwefelsäure tritt von unten das Schwefelwasserstoffgas entgegen. Das Gemisch von Schwefelsäure und Schwefelarsen, welches den Thurm unten verläfst, bringt man in Filtrirapparate, in denen durch Vacuum die Säure durch eine Filtrirschicht abgezogen wird, die aus säuredichtigen Chamottesteinen, Quarzpulver und Schwefelarsen gebildet wird. Die Waschwässer, mit denen man das Schwefelarsen von Schwefelsäure befreit (20 bis 40° B.), dienen zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs.

Fr. Bode (1) beschreibt den Apparat, welchen Faure und Keſsler zur *Concentration der Schwefelsäure* anwenden. Die Verdampfung des Wassers aus der Schwefelsäure geschieht hier aus flachen Platin- oder Porcellanschalen, die entweder einzeln oder in gröſserer Anzahl und in letzterem Falle terrassenförmig angeordnet benutzt werden. Die Heizung ist für sämmtliche Schalen eine gemeinschaftliche; der Betrieb kann continuirlich gemacht werden, indem man die Säure durch das System von Schalen flieſsen läſst. Die concentrirte Säure flieſst durch einen geeigneten Kühler direct in die Ballons. Die Dämpfe, welche aus den Schalen aufsteigen, werden in Bleikammern oder Bleiglocken mit Wasserverschluſs an ihrem unteren Rande und Wasserkühlung auf ihrer Oberfläche condensirt, oder man leitet die Wasserdämpfe und die Destillationssäure von durchschnittlich 18° B. in die Bleikammer und kann hier dann natürlich an direct einzuführendem Wasserdampf sparen. In den Schalen steht die Säure nur etwa 10 cm hoch, so daſs die Concentration ohne das in den Platinkesseln leicht eintretende Stoſsen erfolgt. Der ganze Apparat, dessen genauere Schilderung ohne Abbildungen nicht wohl möglich ist, zeichnet sich vor den gewöhnlichen Apparaten durch Billigkeit aus und durch bedeutende Ersparniſs an Brennmaterial, namentlich wenn die Wasserdämpfe bei dem Betriebe der Bleikammern Verwendung finden. Es sind derartige Apparate im Betriebe, mit denen 300 Centner Säure von 66° B. pro 24 Stunden erzeugt werden.

H. Vohl (2) machte die Beobachtung, daſs von einen im Rhein liegenden, mit etwa 600 Ballons concentrirter Schwefelsäure (66° B.) beladenen Schiffe beim Zerbrechen einiger Ballons nicht allein die direct von der Säure getroffenen Holz- und Eisentheile zerstört wurden, sondern daſs flüchtige, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Verpackungs- oder Baumaterial entstehende Säuren die Zerstörung auch in gröſsere

(1) Dingl. pol. J. **211**, 26 u. **213**, 204. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 518.

Entfernung führten. Directe Versuche, bei denen bei 9° R. Schwefelsäure (66° B.) auf Stroh, Sägespänne u. s. w. einwirken, zeigten, dafs gleich nach der Benetzung dieser Massen mit Schwefelsäure wenig Chlor und schweflige Säure, aber gröfsere Mengen von Essig-, Ameisen- und Metacetonsäure auftreten, dafs nach einigen Tagen aber die Entwicklung der organischen Säuren aufhört und dann schweflige Säure in den flüchtigen Producten vorherrscht.

C. M. Kurtz (1) lieferte eine Schilderung der Gewinnung von *Borsäure in Toscana.* Die borsäurehaltigen Dämpfe (Soffioni) treten in den Provinzen Pisa und Grosseto auf, in einem Theile der Montagna della Maremma, einem Berg- und Hügellande, dessen höchste Erhebung der 1700 m hohe Trachytkegel „Gran Sasso della Maremma“ ist. Die Formation der Gegend ist tertiär, arm an Petrefacten, nur an einigen Stellen treten Liaskuppen und jüngere serpentinartige Gesteine (gabbro verde) auf. Die Soffioni liegen in dem Gebiete der Flüsse Cecina, Cornia und Sajo. Die Familien Larderel und Durval sind vorzugsweise im Besitze dieser Gegend. Der Hauptfortschritt der Borsäuregewinnung in neuerer Zeit liegt in der Anlage von Bohrlöchern, in der Herstellung künstlicher Soffioni. Meistens sind diese Bohrlöcher 50 bis 100 m tief, an einigen Stellen hat man schon bei 15 bis 20 m kräftige Dampfstrahlen erschlossen; ein Bohrloch (Foro Pietro auf den Lagoni di Travale) ist 168 m tief und liefert einen Dampf von 145° C. Die durchsetzten Schichten bestehen aus eocänen Mergel-, Kalk- und Kieselbänken, Sanden und Thonen, vielfach sind diese Gesteine von den Wasserdämpfen, der Kohlensäure, dem Schwefelwasserstoff beeinflufst; Gyps, Schwefel, Schwefelkies durchsetzen das Gestein. Oft findet man beim Bohren grofse Massen von Ammoniumborat (Larderellit), Doppelsulfate von Ammonium und Magnesium, Eisenoxydul, Thonerde, Glaubersalz. Soffionen, in deren Gebiete bedeutende Mengen von kieseligem Gestein vor-

(1) Dingl. pol. J. 212, 493.

kommen, enthalten wenig Borsäure. Braunkohlen sind in dem Terrain nicht selten, sie erklären das Auftreten von Kohlenwasserstoffen in den Dämpfen. Bohrlöcher ohne Wasser, die nur trockenen Dampf führen, sind gewöhnlich arm an Borsäure, man läfst ihre Dämpfe in künstlich erzeugte Lagoni treten oder benutzt sie zuerst zur Heizung der Pfannen und führt das Condensationswasser in Lagoni. Bohrlochwässer sind meistens sehr reich an Borsäure, sie können in der Regel, ohne erst in Lagonen angereichert zu werden, in die Pfanne wandern. Die Bohrlochwässer haben sehr verschiedenen Gehalt an Borsäure, die Quellen, die am wenigsten Wasser liefern, enthalten am meisten Borsäure.

	Gesammtrückstand pro Liter bei 50° C.	Borsäurehydrat	Ammoniumsulfat
1. von Lago Durval's	2·880 g	1·526	0·078
2. „ S. Federigo	6·600 „	5·005	0·284
3. „ S. Eduardo	7·250 „	4·930	0·885
4. „ Travale (Foro Carlo)	0·936 „	0·230	0·020.

Frische Bohrlöcher liefern in der ersten Zeit sehr reiche Dämpfe, die jedoch nach wenigen Tagen rasch abnehmen in ihrem Gehalt an Borsäure, dann aber constant bleiben. Von den gasförmigen Exhalationen der Soffionen interessiren besonders Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Diese Exhalationen reagiren sauer, enthalten aber das Ammoniak, das nur in kleinen Mengen und nicht überall vorkommt, in der Form von Schwefelammonium, die Dämpfe neutralisiren nämlich Schwefelsäure. Oft enthält von dicht neben einander liegenden Soffionen die eine Ammoniak, die andere nicht. Kurtz ist der Ansicht, dafs durch früher in der Tiefe wirkende vulkanische Thätigkeit Borsäure und Ammoniumsalze abgelagert wurden und dafs diese Substanzen jetzt durch den Dampfstrahl mechanisch nach Oben geführt würden. Die chemischen Processe, welche bei der Ablagerung der Massen in der Tiefe, vielleicht theilweise noch heute thätig sind, hält Kurtz für noch nicht erklärt, vielleicht für überhaupt nie erklärbar. — Man läfst diese Dämpfe, die dem Boden entströmen, in sogenannten Lagonen gurgeln. Dabei nimmt das Wasser Borsäure und Ammoniumsulfat auf. Kurtz

analysirte einige solche Wässer und fand bei einem Gesammtrückstand von 2·005 g bis 22·575 g pro Liter den Gehalt an Borsäure zwischen 1·100 und 19·300 g, den Gehalt an Ammoniumsulfat zwischen 0·253 bis 1·695 g pro Liter. Wird das Wasser in den Lagoni über 70° C. warm, so geht Borsäure unabsorbirt durch, 65° C. ist für die Absorption die günstigste Temperatur. In Pfannen von Bleiblech werden diese Wässer auf ihren Sättigungspunkt (8 Proc.) verdampft. Diese Pfannen werden geheitzt durch Soffionendampf, sie liegen etwas geneigt (2 bis 3°) und sind auf ihrem Boden treppenartig eingerichtet, so dafs das Wasser von einer Stufe zur anderen herunterfliefst. Auf einem Pfannensystem von 100 m Länge kann man so in 24 Stunden 100000 l verdampfen. Das Wasser läfst dabei zunächst den Gyps fallen, magnesiareiche Wässer auch wohl das Doppelsalz $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$. Diese Salze dienen jetzt als Dünger. Die concentrirte Lösung läfst man 3 bis 5 Tage in den mit Bleiblech ausgeschlagenen Krystallisirkästen stehen, zieht dann die Mutterlauge ab und trocknet die durch Abtropfen möglichst gereinigte Borsäure in Trockenräumen, die mit Soffionendampf geheizt sind. Die Mutterlaugen kommen wieder in die Lagonen und werden zuletzt auf einigen Werken zu Düngesalzen verwendet. — Schliefslich beschreibt Kurtz einige von den Fabriken näher. Es mag aus Seinen Angaben nur noch folgende, von L. Meyer ausgeführte Analyse eines Düngesalzes Platz finden, das bei den oberen Soffionen von Travale gewonnen wird :

$MgSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$	54·0 Proc.
$(NH_4)_2SO_4$	22·4 „
Borsäure	13·6 „
Lösliche fremde Salze . .	5·0 „
Sand	2·7 „
Hygroskopisches Wasser . .	2·3 „
	100·0.

Aehnliche Mittheilungen über die Borsäure-Industrie in Toscana veröffentlichte P. Le Neve Foster (1).

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 343.

K. Kraut (1) wäscht Wolle zum Zweck der Gewinnung von *Potasche* mit warmem Wasser, dem Potasche zugesetzt ist. Die erhaltene Lösung läfst man in Behältern sich klären, dampft nachher die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand auf dem Heerde eines Flammenofens. Die geglühte Masse enthält aufser der dem Waschwasser zugesetzten Potasche auch die Kalisalze des Wollschweifses fast ganz in der Form des Carbonats.

G. Lunge (2) machte in einer Sitzung der chemischen Section der 47. Naturforscherversammlung in Breslau Mittheilungen über die *Fortschritte der Sodafabriken.* In der Fabrikation von Schwefelsäure liegt nach Ihm ein besonderer Fortschritt in der Einführung des Glover-Thurms und in der Verarbeitung der Pyrit-Abbrände auf Kupfer und Eisen. Da sich Hargreaves' (3) Verfahren der Glaubersalzfabrikation bewährt hat, wird die Schwefelsäuredarstellung wahrscheinlich aus den Sodafabriken verschwinden. Die Soda wird vorherrschend nach Leblanc's Procefs gewonnen, der namentlich in rotirenden Oefen gute und billige Resultate liefert. Der Ammoniakprocefs hat in England wenig Eingang gefunden. — Die Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Fabrikation hat Fortschritte gemacht in Bezug auf die Chlorbereitung. Die Regenerirung des Braunsteins wird namentlich nach Weldon im Grofsen betrieben; etwa 70 Proc. von dem Chlor, welches zu dem vorliegenden Zwecke in England benutzt wird, stellt man mit nach Weldon regenerirtem Braunstein dar. Daneben hat eine Methode der Braunsteinregenerirung von Dunlop (Umsetzung von Manganchlorür und Calciumcarbonat durch Wasserdampf von 2 bis 4 Atmosphären und Erhitzung des Mangancarbonats bei Luftzutritt auf 300 bis 400°) Eingang gefunden. Deacon's Chlorbereitungsverfahren wird kaum benutzt; von 12 Fabriken, die dasselbe einführten, verliefsen schon 7 diese Methode. Der Grund davon liegt darin, dafs die mit Kupfervitriol getränkten

(1) Dingl. pol. J. **214**, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526. — (3) Jahresber. f. 1873, 1018.

Thonkugeln allmählich in ihrer Wirkung nachlassen. — Lunge theilte Seine Erfahrungen in ausführlichem Berichte mit (1), dessen Inhalt indefs erst nach dem vollständigen Erscheinen berücksichtigt werden kann.

David Hill (2) theilt Seine Erfahrungen über *Sodafabrikation* mit. Bei dem Procefs von Leblanc wird durch Einwirkung der Kohle auf Natriumsulfat Schwefelnatrium, durch Wirkung dieses Salzes auf Calciumcarbonat Natriumcarbonat und unlösliches Schwefelcalcium gebildet. Man braucht in der Praxis eine gröfsere Menge von Kohle und Kalkstein, als man nach obiger Theorie berechnet. Der Grund davon liegt darin, dafs man durch Kohle und Kalk die Rohsoda so zähflüssig machen mufs, dafs der Kuchen porös bleibt, sich leicht auslaugen läfst; ein bestimmter Gehalt der Rohsoda an Aetzkalk ist auch deshalb nöthig, damit dieser Aetzkalk beim Behandeln der Rohsoda mit Wasser sich löscht und die festen Brocken der Schmelze zertrümmert. Dieser Gehalt der Rohsoda an Kalk ist für so nothwendig erkannt, dafs man in den rotirenden Oefen, in denen die Temperatur der Schmelze nicht so hoch getrieben wird, dafs Calciumcarbonat die Kohlensäure verliert, Kalkstein und Kohle zuerst so stark erhitzt, dafs ein Theil des Kalks caustisch wird und nun erst das Natriumsulfat einführt und die Schmelze vollendet (Patent von Stevenson und Williamson). — Das Natriumsulfat mufs möglichst frei von fremden Salzen und darf nicht bis zum Schmelzen erhitzt sein, sondern mufs lockere, leicht zerdrückbare Ballen bilden. — Der Kalkstein soll möglichst wenig Kieselsäure und Thonerde enthalten. — Die Kohlen sollen reich an nicht flüchtigem Kohlenstoff und arm an Asche sein. — Eine richtige Zerkleinerung der Bestandtheile vor dem Mischen erleichtert die Schmelze und erhöht die Ausbeute. — Die Verluste an Soda können auch bei guter Rohsoda durch falsches Auslaugen bedingt sein. Zieht man die Rohsoda bei zu hoher Temperatur aus, läfst man die

(1) Dingl. pol. J. **214**, 464. — (2) Chem. News **30**, 34.

Concentration unter 50° Tw. sinken und läfst man die Einwirkung des Wassers zu lange dauern, so wirkt das Schwefelcalcium und der Kalk auf die Soda ein, Schwefelnatrium und Aetznatron werden gebildet und durch Einwirkung der Luft entsteht häufig eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfat. Das entstandene Aetznatron hat gerade Neigung unlösliche Doppelsilicate mit Thonerde zu bilden. Rein weifse calcinirte oder auch Krystallsoda läfst sich aus der Sodalauge gewinnen, wenn man sie einige Zeit in geschlossenen Gefäfsen auf 310° F. (154° C.) erhitzt und nachher oder vorher Kohlensäure einleitet. Namentlich die färbenden Eisenverbindungen (Natriumferrocyanür) werden so zerstört und beseitigt. Hill liefs sich in Gemeinschaft mit Black eine Art des Betriebes von rotirenden Sodaöfen patentiren, bei der möglichst reine Soda erhalten wird. Er controlirt genau die Zusammensetzung der Mischung, die in den Cylinderofen kommt, richtet dieselbe so ein, dafs kein überschüssiger Kalk aber auch kein überschüssiges Sulfat vorhanden ist, umgeht sodann die Bildung von Aetzkalk im Ofen, erhitzt die Füllung, bis sie im Ofen geschmolzen ist, zertheilt den erhärteten Kuchen auf mechanischem Wege und laugt aus bei niederer Temperatur, raschem Betriebe und der Vorsicht, dafs die Lösungen nie zu verdünnt werden. Hill behauptet, in dieser Weise aus 100 Th. Natriumsulfat 69 bis 70 Th. Natriumcarbonat erhalten zu haben.

E. Solvay (1) veröffentlichte in einer Patentbeschreibung Seine Methode zur Durchführung des *Ammoniaksodaprocesses.* Die mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat gemischte Salzlösung läfst Er durch einen verticalen Cylinder von 35 bis 50 Fufs Höhe, der durch horizontale Siebflächen in eine gröfsere Anzahl von Kammern getheilt ist, herunterfallen, während von unten nach oben durch diesen Cylinder der Kohlensäurestrom mit 1·5 bis 2 atm Druck hindurchtritt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1328; Dingl. pol. J. **211**, 247.

C. W. Vincent (1) hielt einen Vortrag über die jetzt in der Technik angewandten *Sodaprocesse*.

A. Bauer (2) macht darauf aufmerksam, daſs für den *Ammoniak-Sodaproceſs* eine Schwierigkeit darin liege, daſs Natriumdicarbonat und Salmiak sich unter gewissen Verhältnissen in Ammoniumdicarbonat und Kochsalz umsetzen. Natriumdicarbonat und Salmiak gemeinschaftlich in Wasser gelöst und unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure bei 8 bis 15° C. verdampft lieferten Krystalle von Kochsalz unter Entweichen von Ammoniumdicarbonat. Eben so schied sich aus der obigen Lösung beim Abkühlen auf — 15° C. Ammoniumdicarbonat in Krystallen ab, Kochsalz blieb in Lösung. Endlich lieferte die concentrirte Lösung von Natriumdicarbonat und Salmiak beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre, deren Spitze in der Luft gekühlt wurde, in diese Spitze ein Sublimat von Ammoniumdicarbonat. — Rud. Günsberg (3) ist der Ansicht, daſs man bei dem Ammoniak-Sodaprocesse die Mengenverhältnisse von Kochsalz, Ammoniak und Wasser so wählen muſs, daſs man nach der Bildung des Natriumdicarbonats eine gesättigte Salmiaklösung bekommt, die möglichst kleine Mengen von Natriumdicarbonat enthält. Mit dem Studium der einschlägigen Löslichkeitsverhältnisse ist Günsberg beschäftigt. Er führt an, daſs 100 Th. einer bei 17° gesättigten Lösung von Salmiak (25·89 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck 5·742 Th. Natriumdicarbonat zu lösen im Stande sind. — K. List (4) liefert eine interessante Abhandlung über die bisherige Entwickelung des Ammoniak-Sodaprocesses. Er beschreibt zunächst die von Solvay angewandten Apparate und die Art ihres Betriebes; sodann macht Er einige Mittheilungen über das Verfahren, welches M. Honigmann bei

(1) Chem. News **29**, 210, 225, 237, 250. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 272 u. 709; Dingl. pol. J. **212**, 143. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 644. — (4) Dingl. pol. J. **212**, 507 aus Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1874, **18**, 93; Monit. scientif. [3] **4**, 929.

diesem Processe in Anwendung bringt. Aus den Angaben von Honigmann folgt, daſs bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine gesättigte Lösung von gleichen Molekülen Kochsalz und Ammoniumcarbonat ein Gemisch von 94 Proc. Natriumdicarbonat und 6 Proc. Ammoniumdicarbonat niederfällt, während die Flüssigkeit neben 20 Proc. Salmiak noch 12 Proc. Kochsalz und 4 Proc. Ammoniumdicarbonat enthalte. Je weniger Kochsalz in Lösung sei, um so mehr Ammoniumdicarbonat falle nieder. Deshalb schlägt Honigmann vor, einen Ueberschuſs von Kochsalz zu benutzen; statt 1 Mol. Kochsalz auf 1 Mol. Ammoniumcarbonat zu verwenden, schreibt Er vor, für diese Menge des Ammoniumsalzes 1·5 Mol. Kochsalz in Anwendung zu bringen. Man verbraucht danach zur Erzeugung von 100 Ctr. Soda (98 Proc.) nach dem neuen Processe 175 Ctr. Steinsalz, 150 Ctr. Steinkohle, 130 Ctr. Kalkstein, 6 Ctr. Schwefelsäure von 50° B. und 3 Ctr. Salmiak. Dieser Verbrauch an Salmiak ist durch die nicht zu umgehenden Verluste an Ammoniak bedingt.

J. E. Siebel (1) schlägt folgende Methode der *Sodafabrikation* vor. Man schmilzt Natriummetaphosphat (resp. rohe Phosphorsäure) mit Natronsalpeter zusammen. Die entweichende Salpetersäure wird condensirt. Die Schmelze, basisches Natriumphosphat, wird in wenig heiſsem Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt und dann so concentrirt, daſs sie bei 40° C. gesättigt ist, ohne etwas abzuscheiden. Die Lösung enthält jetzt neutrales Natriumphosphat und Natriumcarbonat. Man fügt nun eine concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat zu und läſst erkalten. Ammonium-Natriumphosphat scheidet sich krystallinisch ab, $^2/_3$ von dem im basischen Natriumphosphat enthalten gewesenen Natron ist nun als Carbonat in Lösung. Man fällt dasselbe durch Sättigung mit Kohlensäure als Dicarbonat, die Mutterlauge dient zur Lösung von neuen Mengen der Schmelze. Die vorher erhaltenen Krystalle von Phosphorsalz werden erhitzt, das frei werdende Am-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1786.

moniak wird in Carbonat verwandelt, der Rückstand von Metaphosphat dient zur Zersetzung einer neuen Menge Natronsalpeter. Aehnlich wie das Nitrat wird auch das Chlorid von Natrium durch Metaphosphat zersetzt, aber nur unter gleichzeitiger Wirkung von Wasserdampf wird Salzsäure frei.

J. F. Flagg (1) bespricht das Vorkommen und die Gewinnung von *Natronsalpeter* in Chili.

Wasserglas (2) wendet man in neuerer Zeit vielfach *zu Kitten* an, indem man dasselbe mit pulverisirter Kreide mischt. Der Kitt erhärtet in 6 bis 8 Stunden. Mit pulverisirtem Schwefelantimon gemischt giebt es eine dunkle Masse, welche Politur annimmt nnd schönen Metallglanz besitzt. Mit Eisenfeile gemischt liefert es eine grauschwarze Masse von großer Härte. Mit feinen Zinkspänen versetzt giebt Wasserglas eine graue, harte, metallisch glänzende Masse, die sich besonders zum Kitten von Zinkgufs eignet.

E. Büchner (3) stellte Versuche an über die Bildung von *Ultramarin*. Er prüfte zuerst die Angabe von Unger (4), dafs blaues Ultramarin, wenn es aus grünem durch Erhitzen mit Salmiak dargestellt sei, Stickstoff enthielte. Büchner konnte eben so wenig, als früher Morgan (5), Stickstoff finden. Aber Er bestätigt die Beobachtung von Unger, dafs ein Glühen des grünen Ultramarins mit Salmiak eben so die blaue Farbe hervorrufe, als wenn man Schwefel benutzt. — Sodann überzeugte sich Büchner durch Versuche, bei denen Natriumaluminat mit Schwefel und Kohle für sich oder mit Kieselsäure versetzt gebrannt wurde, dafs Kieselsäure für die Ultramarinbildung nöthig sei. Je reicher die Mischung an Kieselsäure ist, um so weniger Natriumsulfat kann man nachher dem Producte entziehen. Büchner glaubt daher, dafs „der Schwefel zu der Kieselsäure in näherer Beziehung steht, als zur Thonerde und dem Natron." — Mischungen von Thon und Soda färbten sich im Schwefelwasser-

(1) Am. Chemist **4**, 403; Arch. Pharm. [3] **5**, 527. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 77. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 989. — (4) Jahresber. f. 1872, 982. — (5) Jahresber. f. 1873, 1023.

stoff- oder Schwefelkohlenstoffstrom erhitzt grün, nachher im Luftstrom erwärmt blau. — Feines Natrolithpulver färbte sich im Schwefelkohlenstoffdampf geglüht schwarz, nahm aber in schwefliger Säure weiter erhitzt eine blaue Farbe an. Die von Scheffer (1) beschriebenen gelben und rothen Ultramarine hält Büchner für Zersetzungsproducte des blauen Ultramarins bei höherer Temperatur. — Die von R. Hoffmann angeblich gefundene krystallinische Structur des Ultramarins glaubt Büchner auf die krystallinische Beschaffenheit des Quarzsandes zurückführen zu müssen. — Bei Ultramarinanalysen reicht meistens concentrirte Salzsäure zur Zersetzung nicht aus. Wiederholtes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ist nach Büchner nöthig. Den Schwefel oxydirt man zweckmäfsig mit Kaliumpermanganat.

C. Unger (2) hat weitere (3) eingehende Studien über das *Ultramarin* angestellt. Er hält zunächst gegenüber den Beobachtungen von Morgan (4) und von Büchner (5) die Angabe aufrecht, dafs das Ultramarin Stickstoff enthalte. Allerdings gelingt es nur Spuren von Ammoniak zu erhalten beim Schmelzen des Ultramarins mit Kaliumchlorat und Soda, aber auf der einen Seite beobachtete Unger beim Erhitzen von weifsem Ultramarin mit Salmiak im Kohlensäurestrome kein Auftreten von freiem Stickstoff, es mufste also bei der Blaufärbung des Ultramarins, bei der der Salmiak zersetzt wurde, Stickstoff von der Masse aufgenommen sein, auf der anderen Seite führen theoretische Betrachtungen dazu, dafs das Ultramarin Stickstoff enthalten mufs. Ultramarin wird durch Schmelzen mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Salpeter oder auch mit dem gleichen Gewichte Kaliumchlorat nicht wesentlich verändert, erst Zusatz von Alkalicarbonaten zu dem Gemische und lange andauerndes Erhitzen ermöglicht eine vollständige Zersetzung. Aus diesen

(1) Jahresber. f. 1873, 1024. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 224 u. 301; Monit. scientif. [3] **4**, 949. — (3) Jahresber. f. 1872, 982. — (4) Jahresber. f. 1873, 1023. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 989; dieser Bericht S. 1116.

Angaben folgt, dafs der Schwefel nicht als Schwefelmetall oder unterschwefligsaures Salz im Ultramarin enthalten sein kann. Da nun bei der Analyse des Ultramarins sehr nahe 100 Procent erhalten werden, wenn man Natron, Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd in demselben annimmt und den Schwefel als solchen rechnet, der Schwefel jedoch nicht frei (weder durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen, noch durch Glühen zu verjagen) im Ultramarin enthalten ist, Verbindungen von Schwefel mit Oxyden aber nicht bekannt sind, so mufs, schliefst Unger, „ein Aequivalent des Schwefels etwas anderes seiu als Sauerstoff, und zwar Stickstoff, da alle übrigen Elemente nicht nachgewiesen wurden.“ Durch zahlreiche Analysen und eingehende theoretische Beobachtungen kommt Unger jetzt zu folgender Ansicht in Bezug auf die Ultramarinbildung Aus der Beschickung, welche Thonerde, Kieselsäure, Natriumhyposulfit, Natriumcarbonat und Schwefel enthält, bildet sich zunächst ein Körper von der Zusammensetzung $Al_2SiS_2O_3 + Na_2S$. Durch Oxydation bildet sich aus demselben $Al_2SiS_2O_6Na_2$. Durch Erhitzen dieses Körpers mit Salmiak entsteht nach der Gleichung : $Al_2SiS_2O_6Na_2 + Na_2O$ (aus dem beigemischten Silicat) $+ 2NH_4Cl = Al_2SiS_2O_4N_2Na_2 + 2NaCl + 3H_2O + H_2$ der blaue Körper $Al_2SiS_2O_4N_2Na_2$, den Unger „ultramarins. Natron“ nennt. — Aus den übrigen Angaben von Unger sei nur noch hervorgehoben, dafs bei der Behandlung des Ultramarins mit Säuren nur $^1/_6$ vom Schwefelgehalt desselben in der Form von Schwefelwasserstoff entweicht. Ferner gelang es Ihm durch Behandlung von Ultramarin mit einer Lösung von Silbernitrat das Natrium des Ultramarins durch Silber zu ersetzen, ein *Silberultramarin* zu erhalten, welches grün gefärbt war und 32·08 Proc. Silber, nur 3·55 Proc. Natrium enthielt. Mit Säuren übergossen färbte sich diese Verbindung schwarz, in Folge von Schwefelsilberbildung.

Die Darstellung der *Goldbronze* (wolframsaures Wolframoxyd-Alkali) gelingt nach H. Schnitzler (1) am besten, wenn

(1) Dingl. pol. J. **211**, 484.

man in dem Gemenge von Zinn und saurem Wolframsäuresalz die Menge der Wolframsäure so steigert, dafs das gepulverte, bei stärkerer Hitze in einem Tiegel geschmolzene Gemenge in eine Porcellanröhre gebracht bei schwachem Holzkohlenfeuer höchstens zusammensintert. Die Reduction erfolgt dann mittelst Leuchtgas in einigen Stunden. Nach mehrmaliger Reinigung mit heifser Salpetersäure, zur Oxydation des überschüssigen Wolframoxyds, und mit Natronlauge ist das Präparat ein im Sonnenlichte prachtvoll goldgelbes gleichmäfsiges Pulver. — Die Violettbronze (Kali-Verbindung) verlangt etwas höhere Temperatur.

G. C. Wittstein (1) untersuchte ein *Bleiweifs*, welches sich durch eine schwach grauröthliche Farbe unvortheilhaft auszeichnete. Er fand, dafs dieses Präparat in 20 procentiger Essigsäure sich auflöste bis auf einen Rückstand, dessen Gewicht 2·25 Proc. betrug. Dieser unlösliche Rückstand enthielt Kieselsäure, Bleisulfat und Eisenoxyd, so dafs hier die röthliche Färbung durch Eisenoxyd, nicht durch farbige Oxyde von Blei- oder Silberoxyd (2) bedingt war.

Explosive Körper, Zündmassen.

Die im Jahresbericht für 1873 (3) erwähnte Arbeit von Sprengel über *neue Sprengmittel* ist auch in Dingler's pol. J. (4) ausführlich mitgetheilt.

S. Dana Hayes (5) veröffentlichte die Resultate einer grofsen Anzahl von Analysen von *Kriegs-, Jagd- und Sprengpulver*.

M. Deprez und H. Sebert (6) construirten einen neuen

(1) Dingl. pol. J. **212**, 223. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1057; f. 1872, 983; f. 1873, 1025. — (3) Jahresber. f. 1873, 1031. — (4) Dingl. pol. J. **212**, 323. — (5) Am. Chemist (1874) **4**, 246. — (6) Compt. rend. **78**, 1855.

Apparat zum Studium der Erscheinungen bei der Verbrennung von Pulver. Sie nennen diesen Apparat *Accéléromètre*. Derselbe besteht in einem Stempel, der frei in einem Kanal gleiten kann, welcher mit dem Raume in Verbindung steht, in dem das Pulver verbrannt wird. Der Kanal des Apparats ist so an den Verbrennungsraum angefügt, dafs der Stempel von der Wirkung der gespannten Gase direct auf der Bodenfläche getroffen wird. Durch einen mit Hülfe einer Mikrometerschraube feststellbaren Widerstand kann die Bewegung des Stempels plötzlich gehemmt werden. Auf seine Oberfläche aber hat man einen Hülfskörper gelegt, der bei der plötzlichen Hemmung des Stempels mit der Geschwindigkeit sich weiter bewegt, die der Stempel im Momente der Hemmung erlangt hatte. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Hülfskörper fortgeschleudert wird, bestimmt man entweder durch Messen der Höhe, die er bei senkrechter Bewegung erreicht, oder durch eine Feder, auf die man ihn treffen läfst und deren Biegung ermittelt werden kann. Wenn man unter sonst gleichen Bedingungen dem Stempel erlaubt einen Weg von 1, 2, 3 mm zurückzulegen, so kann man mit Hülfe des Apparats die Geschwindigkeit, die er erlangt hat, beobachten und daraus den Druck und die Zeit der Bewegung berechnen. Bezeichnet man mit p das Gewicht des bewegten Apparats, mit x den Weg, den der Stempel zurückgelegt hat, mit t die Zeit der Bewegung, mit F die in Kilogrammen ausgedrückte Kraft, die am Kopf des Stempels während der Zeit sich entwickelte, mit v die in dieser Zeit erlangte Geschwindigkeit, mit h endlich die Höhe des entsprechenden Wurfes, so ist

$$F = \frac{p}{g} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{p}{g} \cdot v \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Da nun $v^2 = 2\,gh$, also $2\,vdv = 2\,gdh$ und $vdv = gdh$, so ist einfach:

$$F = p \cdot \frac{dh}{dx}.$$

Setzt man für die Differentiale dh und dx die bestimmten Differenzen $\varDelta h$ und $\varDelta x$, so ist der Fehler sehr klein, wenn $\varDelta x$ selbst klein gewählt wird. Wird der Apparat so eingerichtet, dafs man h direct abliest, so kann man durch zwei Beobach-

tungen Δh selbst bestimmen. Setzt man $\Delta x = 1$, so ist dann der Druck P, der bei dem Versuche entwickelt wurde, $= \Delta$h. Da $v = \frac{dx}{dh}$ und $dt = \frac{1}{v} dx$, so ist es möglich, eine Kurve zu construiren, deren Abscissen die Werthe von x, deren Ordinaten die reciproken Werthe von v sind. Durch eine graphisch durchgeführte Quadratur erhält man dann die Dauer der Bewegung. Mit Hülfe dieses sehr empfindlichen Apparats konnten Deprez und Sebert nicht nur den Druck bestimmen, den die Gase des verbrennenden Pulvers in der Geschützkammer hervorbrachten, sondern auch den Luftdruck, den das Geschofs beim Austreiben der Luft aus dem Raume vor demselben bewirkte. — Dieselben (1) construirten einen zweiten Apparat, mit dem es möglich ist, die Zunahme der Geschwindigkeit in der Bewegung des oben erwähnten Stempels direct graphisch darzustellen. Sie nennen diesen Apparat *Accélérographe*. Bei diesem Apparat ist auch ein Stempel frei beweglich in einem mit dem Verbrennungsraume des Pulvers direct verbundenen Kanale. Der Stempel kann eine Bewegung von 4 bis 5 cm machen, ehe er gehemmt wird. Der Stempel trägt seitlich eine Metallplatte, die mit Rufs geschwärzt oder mit einem Firnifs überzogen ist. Vor dieser Platte bewegt sich ein Stift aus Stahl, der senkrecht zur Axe des Stempels gerichtet ist, in Schwingungen, die ihm durch eine stark gespannte Kautschukfeder ertheilt werden. Diese Schwingungen stehen senkrecht zu der Richtung, in der der Stempel sich bewegt. In dem Momente, in dem das Pulver entzündet wird, combinirt sich die Bewegung des Stempels mit der Bewegung des Stahlstiftes auf der erwähnten Metallplatte zu einer Kurve, welche das benutzte Pulver charakterisirt und aus der in ähnlicher Weise, wie es oben geschah, die Zunahme der Geschwindigkeit in der Bewegung des Stempels berechnet werden kann. Durch mehrere Beispiele zeigen Deprez und Sebert die Brauchbarkeit ihrer Apparate.

(1) Compt. rend. **79**, 980.

Chabrier (1) fand eine Methode, mit der es möglich ist, aus der Intensität der Verbrennung von *Schiefspulver* auf dessen Fabrikation zurückzuschliefsen, namentlich den Grad der Pulverisirung festzustellen. Er bringt auf ein mit Jodstärke schwach blau gefärbtes Papier, dessen Ränder auf einer Glasplatte befestigt sind, einen regelmäfsigen Streifen oder einen Kreis von Pulverkörnern, so dafs dieselben neben, nicht über einander liegen, etwa 0·5 g Pulver ist dazu nöthig. Das Pulver wird sodann entzündet und die von ihm hinterlassene Spur untersucht. Unmittelbar nach der Explosion fällt der hinterlassene Abdruck nicht sehr ins Auge, er tritt um so schneller deutlich hervor, je besser die Pulvermaterialien gepulvert waren. Man bemerkt dann schwarze Punkte, die um so zahlreicher und dichter neben einander liegen, je besser die Pulverisirung und Mischung war. Von diesen Flecken aus erstrecken sich schwarze Linien nach verschiedenen Richtungen, sie rühren her von bei der Explosion verschleuderten Körnern und kommen um so weniger vor, je besser das Pulver gearbeitet war. Mitten auf dem blauen Papier ist ein weifser Fleck entstanden, er tritt um so reiner und heller hervor, je besser das Pulver ist. Bei weniger gut bereitetem Pulver verschwinden die Ränder des weifsen Fleckes und bei schlechter Mischung erscheinen auch aufserhalb des grofsen Fleckes weifse, durch Potasche erzeugte kleine Flecken. — Sehr unvollkommen pulverisirte Fabrikate lassen auch schwarze Körner auftreten, die aus geschmolzenem Salpeter und Kaliumnitrit bestehen, welche Salze durch Kohlenstaub gefärbt sind. Bei grobem Sprengpulver erscheinen diese schwarzen Flecke mit gelber Schwefelzone umgeben. — Mit Hülfe dieser Reactionen konnte Chabrier die Arbeiten in der Pulvermühle genau verfolgen, Er konnte erkennen, wie die unter den Läufern der Walzmühle zerkleinerten Massen durch die Wirkung dieses Apparats in der ersten Stunde schnell, nachher immer langsamer, schliefslich gar nicht mehr in ihrer Korngröfse verändert

(1) Compt. rend. **78**, 1138; Dingl. pol. J. **214**, 249.

wurden. Er stellte fest, dafs durch Pulverisirtrommeln niemals dieselbe Zerkleinerung wie bei Walzmühlen erreicht werden könnte. Diese Resultate Seiner Untersuchungen wurden durch die gewöhnlichen Pulverproben bestätigt.

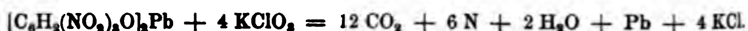
S. J. Mackie (1) schildert den gegenwärtigen Stand der Fabrikation von *Schiefsbaumwolle.* — Derselbe nahm in Gemeinschaft mit C. A. Faure (2) in England ein Patent auf die Herstellung *gekörnter Schiefsbaumwolle.* Fabrikabfälle werden entfettet, gekrempelt, dann nitrirt. Nach sorgfältigem Auswaschen wird die Baumwolle durch rotirende Messer zerschnitten, durch Walzen zerquetscht und so unter Wasser aufbewahrt. Bei dieser Zerkleinerung sollen die Fasern so geöffnet werden, dafs ein vollständiges Auswaschen der Säure möglich wird. Aus dieser Schiefsbaumwolle wird nun das gekörnte Pulver gewonnen, indem auf 67 Th. Wolle 28 Th. Zucker und 5 Th. Salpeter zugemischt werden, dieses Gemisch durch Drahtsiebe granulirt und sodann bei 38° C. im Vacuum getrocknet wird.

In Hamm an der Sieg wurden Versuche angestellt zur *Vergleichung der Wirkung von Nitroglycerin enthaltenden Sprengmitteln und Sprengpulver* (3). Bei den Versuchen wurden gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Sprengmittel unter möglichst gleichen Umständen zur Explosion gebracht. Die Reihe der Wirkungsgrade war folgende :

1. Gewöhnliches Sprengpulver	1
2. Sprengpulver mit gröfserem Gehalt an Salpeter und mit Faulbaumkohle	3
3. Dualin (mit Nitroglycerin getränktes nitrirtes Holzmehl)	5
4. Lithofracteur	5
5. Colonialpulver (Schiefspulver von eigenthümlicher Zusammensetzung, mit 30 bis 35 Proc. Nitroglycerin getränkt)	5 bis 6
6. Dynamit	6 bis 7.

(1) Am. Chemist (1874) **4**, 298. — (2) Chem. News **29**, 166; Dingl. pol. J. **212**, 174; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 741. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 1874, 223; Dingl. pol. J. **212**, 86.

Prat (1) benutzte während des letzten deutsch-französischen Krieges *Bleipikrat zur Füllung von Zündhütchen*. Pikrinsäure löste Er in Wasser von etwa 30° C., versetzte die filtrirte Lösung mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit eben begann, Curcumapapier zu röthen und fällte die Pikrinsäure aus dieser Lösung von Ammoniumbipikrat durch zweibasisches Bleiacetat. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen, dann durch Pressen von Wasser befreit. Die so erhaltenen Kuchen wurden auf einen Zündstoff verarbeitet durch Vermischen derselben mit so viel Kaliumchlorat, daſs der Sauerstoff des letzteren gerade ausreichte, um den Kohlenstoff des Pikrats in Kohlensäure zu verwandeln. Tragantschleim diente als Bindemittel. Beim Stoſs zersetzt sich dieses Gemisch unter Explosion nach der Reactionsgleichung :



$$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + 4\,KClO_3 = 12\,CO_2 + 6\,N + 2\,H_2O + Pb + 4\,KCl.$$

Dieser Zündstoff steht etwa in der Mitte zwischen Schieſspulver und Knallquecksilber. Wie ersteres verbrennt er mit Flamme, wie letzteres unter Detonation. Die Entzündung findet aber langsamer statt, als bei Knallquecksilber, namentlich gegen die Reibung mit den Zündnadeln ist der neue Zündstoff weniger empfindlich. Durch Zusatz von nur $^1/_2$ Proc. amorphen Phosphors zu obigem Gemisch kann man es indessen ganz so explosiv machen, wie Knallquecksilber. Der amorphe Phosphor muſs aber absolut rein sein. Enthält er nur Spuren von phosphoriger Säure, so bringt er beim Zusatz zu dem Gemenge von Kaliumchlorat und Bleipikrat die heftigsten Explosionen hervor. Die phosphorige Säure macht in diesem Falle einen Theil der Chlorsäure frei, die sich mit Heftigkeit zersetzt und energisch auf das Bleipikrat einwirkt. Prat zog es schlieſslich vor, den amorphen Phosphor nicht in die Zündmasse zu bringen, sondern in einen Firniſs, der die Kapselfüllung vor der Feuchtigkeit schützen soll. Dieser Firniſs enthält 10 l Alkohol (95proc.), Copalharz 750 g, Schellack 1000 g, amorphen Phosphor 25 g.

(1) Monit. scientif. [3] **4**, 665.

Diese Menge reicht aus, um 50000 Kapseln zu firnissen. Dieser neue Zündstoff zeichnet sich durch grofse Billigkeit vor dem Quecksilberpräparate aus, die Füllung von 1000 Kapseln mit der neuen Masse kostet nur 0·20 Franken.

Mörtel, Thonwaaren, Glas

P. Wagner (1) fand an zwei *Mörteln* in lufttrockenem Zustande folgende Zusammensetzung :

	I	II
Feuchtigkeit	0·86	0·2
Eisenoxyd u. Thonerde	1·95	3·8
Manganoxyd	0·35	—
Magnesiumcarbonat	6·09	1·3
Calciumcarbonat	6·59	5·9
Calciumhydrat	7·90	32·3
Sand	75·38	55·0
Differenz (Chlor, Schwefelsäure)	0·90	2·0.

Das Haus, welches mit dem Mörtel I erbaut wurde, mufste wegen der schlechten Beschaffenheit des Mörtels wieder abgetragen werden, während der Mörtel II normale Beschaffenheit besafs.

Nach Wallace (2) hat der *Mörtel der grofsen ägyptischen Pyramide* folgende Zusammensetzung :

Wasserhaltiges Calciumsulfat	92·83
Calciumcarbonat	4·63
Magnesiumcarbonat	1·66
Thonerde (Eisenoxyd)	0·24
Kieselsäure	0·88
Hygroskopisches Wasser	0·07
	100·31.

E. Landrin (3) stellte Untersuchungen an über die

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Chem. News 27, 205; Bull. soc. chim. (1873) 27, 316; Dingl. pol. J. 211, 75. — (3) Ann. chim. phys. [5] 3, 433.

Erhärtung des gebrannten Gypses. Die Geschwindigkeit, mit der der gebrannte Gyps Wasser aufnimmt, ist abhängig von der Temperatur, bei der er gebrannt wurde und von der Dauer, während der er dieser Temperatur ausgesetzt war. Am besten ist es, den Gyps einer Temperatur von 100 bis 300° C. während 12 bis 20 Stunden zu unterwerfen. Auch auf 400° C. erhitzt zieht der Gyps, mit Wasser angemacht, noch rasch an, erhärtet aber um so weniger, je länger er dieser hohen Temperatur ausgesetzt war. Erst bei Kirschrothgluth verliert der Gyps die Eigenschaft, Wasser zu binden, aber auch bei dieser Temperatur findet eine chemische Veränderung, ein Verlust an Schwefelsäure noch nicht statt. Landrin denkt sich den Verlauf des Abbindens von Gyps in folgender Weise. Bei Berührung mit Wasser wird ein Theil des Gypses sofort krystallinisch; ein anderer Theil löst sich auf und diese Flüssigkeit erstarrt wie eine übersättigte Salzlösung, sobald durch Verdunstung von Wasser ein Krystall sich gebildet hat. Die gröfste Festigkeit erlangt das Product, wenn es die Zusammensetzung $CaSO_4 + 2H_2O$ (mit etwa 20 Proc. Wasser) erreicht. Gewöhnlicher gebrannter Gyps enthält noch 8 Proc. Wasser, man sollte also bei Benutzung von nur 12 Proc. Wasser zum Anmachen des Gypses einen Brei erhalten, der am schnellsten zu einer festen Masse wird. In der Praxis aber erstarrt ein solcher Brei zu schnell, man verwendet gewöhnlich wenigstens 33 Th. Wasser auf 100 Th. Gyps, meistens aber noch viel mehr. Je gröfser die Wassermenge genommen wird, um so lockerer, um so weniger fest wird die erstarrte Masse. Um einen langsam erhärtenden und schliefslich doch fest werdenden Brei zu bekommen, wendet man an Stelle von Wasser Lösungen von Leim, Dextrin, Glycerin u. s. w. an. Man hilft sich häufig auch so, dafs man zuerst viel Wasser nimmt und auf die Oberfläche der erstarrenden Masse Kochsalz streut, wodurch dem Brei Wasser entzogen wird, so dafs er nun rasch erstarrt. Die gewünschten Eigenschaften, langsame Erstarrung und schliefsliche grofse Härte verbinden mit einander die sogenannten alaunten Gypse oder englischen Cemente. Man fabricirt dieselben, indem

man gebrannten Gyps einige Minuten in eine 12 bis 20procentige Alaunlösung legt, dann noch einmal bei Dunkelrothgluth brennt. Gewöhnlich nimmt man an, dafs hierbei Doppelsalze des Calciumsulfats mit Alkalisulfaten entstehen. Diese Ansicht fand Landrin durch Analysen nicht bestätigt, denen Er eine Reihe solcher Gypse unterwarf.

	Französischer Cement	Englischer Cement		Stuck
		1.	2.	
Calciumsulfat	96·75	98·19	98·02	98·55
Calciumcarbonat	1·05	0·41	0·37	0·36
Kieselsäure	0·72	—	0·42	0·51
Wasser	1·48	1·45	1·19	1·08.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs die Bestandtheile des Alauns nicht in den Gyps eintreten (1). Da der natürlich vorkommende derbe Gyps meistens ziemlich reich an Calciumcarbonat ist (eine Sorte aus Paris enthält davon über 4 Proc.), so besteht die Wirkung der Behandlung des Alauns nur darin, dafs dieses Calciumcarbonat in Calciumsulfat verwandelt wird. Alaun kann durch einfache Sulfate von Aluminium, Natrium, Kalium, Ammonium u. s. w. nicht ersetzt werden bei dieser Behandlung des Gypses. Wohl aber ist das möglich mit Schwefelsäure. Roher Gyps einige Zeit mit Schwefelsäure von 8 bis 10 Proc. in Berührung gelassen und dann gebrannt lieferte ein Präparat, das dem alaunten Gyps vollständig glich und durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auf organische Beimengungen sogar noch den Vorzug einer schön reinen weifsen Farbe erhielt. Salzsäure vermag die Schwefelsäure nicht zu ersetzen in diesem Falle, da es nachher nicht gelingt das hygroskopische Chlorcalcium ganz zu entfernen. Der mit Schwefelsäure behandelte, nachher stark gebrannte Gyps verhält sich wie reines stark erhitztes Calciumsulfat; es löst sich langsamer im Wasser, es nimmt das Wasser nicht unter Erwärmung auf, durch diese Verhältnisse wird die Erstarrung verlangsamt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1120.

Man kann sie beschleunigen durch Erwärmung des Gypsbreies oder durch Anwendung von warmem Wasser beim Anmachen. Giebt man dem Gyps gebrannten Kalk zu, so löscht sich dieser beim Anmachen mit Wasser, erhöht dadurch die Temperatur, beschleunigt die Verdampfung des Wassers und damit die Erstarrung. Da das entstandene Calciumhydrat sich mit Kohlensäure sättigt, trägt es auch noch zur Erhöhung der Festigkeit des Gusses bei. 10 Proc. Kalk soll man nach Landrin dem Gyps zusetzen (1).

W. Wolters (2) spricht über das *Treiben der Cemente.* Die Erhärtung von Cementen wird bedingt durch Vermehrung der Berührungspunkte der einzelnen Körner. Eine Vergröſserung der Berührungsfläche kann durch Druck von auſsen, durch Wanderung der löslichen und wieder auskrystallisirenden Bestandtheile an Stellen, an denen die Masse schon dicht ist, endlich durch Vergröſserung des Volums einzelner Bestandtheile erreicht werden. Ist nicht genug Raum zwischen den Körnern vorhanden, um diese Volumvergröſserung, die namentlich durch Aufnahme von Wasser und Kohlensäure bewirkt wird, aufzunehmen, so wird das Stück zertrümmert, der Cement treibt. Wolters erwähnt Versuche, die Er bei Gelegenheit der Arbeit von Schott (3) über Scott'schen Cement anstellte und aus denen hervorging, daſs ein in hohem Grade treibender derartiger Cement diese Eigenschaft am wenigsten zeigte, am langsamsten hervortreten lieſs, wenn man ihn in grobem Pulver verwendete und durch Benutzung von viel Wasser beim Anmachen die erhärtende Masse locker erhielt. Aehnliche, wenn auch nicht so deutlich ausgesprochene Beobachtungen machte Wolters an Portland-Cement. — Bei Anwendung von grobem Pulver kommt der Kern der Körner nicht mit dem Wasser in Berührung, nimmt also an den Erhärtungsprocessen keinen Antheil. Das ist wenigstens der Fall, wenn der Cement in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1042. — (2) Dingl. pol. J. **214**, 392. — (3) Jahresber. f. 1871, 1042.

Wasser unlöslich ist. Enthält er aber überschüssigen Kalk, so wird dieser vom Wasser gelöst, immer mehr tritt das Wasser an die Stelle vom Kalk in das Innere der Körner ein, eine immer gröfsere Menge des Materials nimmt Wasser auf und bald wird der freie Raum zu klein, um die Volumvergröfserung aufzunehmen: der Cement treibt. In dieser Weise sucht Wolters die treibende Wirkung des Kalkes zu erklären. — Beim Erhärten des mit Wasser angemachten Cementes verdunstet Wasser, dadurch ist eine Volumabnahme bedingt. Dieser wirkt die obige Volumvermehrung entgegen. Diese beiden Processe müssen so verlaufen, dafs sie gleichzeitig auftreten, in ihren Wirkungen sich aufheben. Tritt das Trocknen zu rasch, die Volumvermehrung zu spät auf, so wird auch dadurch ein Treiben des Cements bewirkt.

L. Erdmenger (1) setzte Seine früher mitgetheilten (2) Untersuchungen über *magnesiahaltigen Portlandcement* fort. Er stellte zunächst fest, dafs jeder Portlandcement beim Anmachen mit einer bestimmten Minimalmenge von Wasser die gröfste Härte erlange. Benutzt man gröfsere oder kleinere Quantitäten von Wasser, so wird der Cement weniger hart. Bei gewöhnlichem Portlandcement beträgt diese Minimalwassermenge etwa so viel, als der Cement chemisch zu binden vermag (etwa 17 Proc.) Die Wassermenge, die der magnesiahaltige Cement beim Anmachen erfordert, ist gröfser, als die der gewöhnliche Portlandcement nöthig hat. Eine bestimmte Menge von Wasser verlangt eine gröfsere Menge gewöhnlichen Portlandcements zur Erzeugung von einem Mörtel von gewisser Consistenz, als von dem magnesiahaltigen Präparat. Dieses Verhalten des letzten Cementes ist namentlich erklärlich durch die Annahme, dafs die Magnesia frei in dem Cemente, nicht etwa als Silicat vorhanden ist. Die freie Magnesia nimmt unter Hydratbildung Wasser auf und vermehrt dabei ihr Volumen. Der magnesiahaltige Mörtel wird aber nie so dicht und deshalb nicht so fest, wie gewöhn-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 13; **214**, 40. — (2) Jahresber. f. 1873, 1033.

licher Portlandcement. Auch erhöhte Temperatur beim Brennen des Cementes kann diesen Fehler nicht beseitigen, da die Dichte des Cementes im Mörtel nicht erhalten bleibt. — Durch längeres Lagern nimmt indeſs die Dichte aller Portlandcemente mit freien Basen zu, gelagerter Cement giebt daher festeren, aber langsamer erhärtenden Mörtel. In hohem Grade wird die Festigkeit der Portlandcemente noch beeinfluſst durch das Verhältniſs, in welchem Kalk und Säurebestandtheile in demselben stehen, man sollte daher nur solche magnesiahaltige und magnesiafreie Portlandcemente mit einander vergleichen, die dasselbe Verhältniſs zwischen Kalk und Säurebestandtheilen besitzen. — Magnesiahaltiger Cement verträgt keinen so groſsen Sandzusatz zum Mörtel, als gewöhnlicher Portlandcement. — Magnesiahaltiger thoniger Kalkstein erhärtet, wenn er so schwach gebrannt wurde, daſs nur die Magnesia ihre Kohlensäure verloren hat, mit Wasser angemacht weit weniger, als wenn das Erhitzen so weit getrieben wurde, daſs der Thon durch ebenfalls frei gemachten Kalk beschäftigt ist.

C. Bischof (1) hat den schon im vorigen Jahresbericht (2) erwähnten Bericht über die Ausstellung von *feuerfesten Thonen und Fabrikaten* in Wien fortgesetzt. — Derselbe (3) untersuchte einen *rothen und einen gelben Ziegellehm* aus der Gegend von Mögeldorf in Bayern. Der gelbe Lehm giebt Ziegelsteine, die im gewöhnlichen Ofen nicht schmelzen, aber nicht die schön rothe Farbe besitzen und nicht wetterbeständig sind. Der rothe Lehm reiſst und schmilzt leicht im Ofen. Ein Gemisch von rothem und gelbem Lehm liefert vorzügliches Material. Durch Schlämmen einer Durchschnittsprobe von gelbem Lehm, die durch ein Sieb von 1·5 mm Maschenweite getrieben war, erhielt Bischof 12·49 Proc. Schlämmrückstand. (Das Schlämmen wurde so vorgenommen, daſs der Thon in Wasser in einem Becherglase von 15 cm Höhe suspendirt und die trübe Flüssig-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 105. — (2) Jahresber. f. 1873, 1038. — (3) Dingl. pol. J. **211**, 128.

keit nach drei, später nach zwei Minuten abgegossen wurde, bis das Wasser klar blieb.) Dieser Rückstand bestand aus klaren Quarzkörnern mit sehr wenig anderen Gesteinstrümmern. Durch Schlämmen wurde das vom Wasser Mitgenommene in seinem Bindevermögen verstärkt. — Der rothe Thon gab bei obiger Behandlung 10·88 Proc. Schlämmrückstand, der vorherrschend aus Gesteinstrümmern bestand. Der rothe Thon besafs ein grofses Bindevermögen, das durch das Schlämmen noch erhöht wurde. — Beide Thone schmelzen bei der Temperatur des schmelzenden Gufseisens. Bei einer Temperatur, die die dunkle Rothgluth überschreitet, der hellen Rothgluth sich nähert, schmilzt der gelbe Lehm nicht, der rothe aber erschien stark aufgebläht. Durch Sieben des rothen Thones konnten die leichtflüssigen Gesteinstrümmer theilweise entfernt, der Thon dadurch schwerer schmelzbar gemacht werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Proben ergab :

	gelber Lehm	rother Lehm
Kieselsäure	82 04	65·93
Thonerde	9·95	12·52
Magnesia	0·64	2·74
Kalk	0·75	3·36
Eisenoxyd	3·06	4·57
Alkalien	Spur	Spur
Glühverlust	3·67	11·13
	100·11	100·25.

Aus diesen analytischen Daten berechnet Bischof nach der von Ihm früher (1) angegebenen Weise folgende Formeln :

für den gelben Lehm: $1{\cdot}48\ (Al_2O_3,\ 9{\cdot}44\ SiO_2) + RO$

für den rothen Lehm: $0{\cdot}66\ Al_2O_3,\ 6{\cdot}03\ SiO_2) + RO.$

Berechnet man aus diesen Formeln den Feuerfestigkeitsquotienten, so bekommt man in beiden Fällen ächte Brüche, man hat es hier daher mit einer Umkehr der Beziehungen zu thun, welche für feuerfeste Thone mafsgebend sind. Beide Thone schmelzen bei einer Temperatur, bei der die Bildung von sauren Silicaten

(1) Jahresber. f. 1871, 1036.

nicht eintreten kann, in ihnen ist daher die Kieselsäure der wesentliche Factor gegen die Schmelzbarkeit, ihre Menge ist hier entscheidend, nicht die der Thonerde. Der gelbe Thon enthält nun nicht allein eine gröfsere Menge von Kieselsäure im Verhältnifs zu den Flufsmitteln, sondern auch noch weniger Thonerde als der rothe Lehm, es erklärt sich so die gröfsere Schwerschmelzbarkeit des gelben Lehms.

H. Seger (1) theilt mit, dafs E. Pavy und A. F. Freund *neue Formen von Backsteinen* fabriciren, bei deren Verwendung die Festigkeit der Mauer nicht allein durch die Adhäsion des Mörtels bedingt ist. Pavy versieht die Steine mit Einschnitten, die beim Vermauern genau übereinander gelegt werden und einen besonders hergestellten schmalen Stein aufnehmen; Freund macht nur auf der unteren Seite des Steines die Vertiefung, versieht aber die obere Seite mit einer Erhöhung, die in die Vertiefung des nächsten Steines pafst.

P. Weiskopf (2) giebt folgende Mischungsverhältnisse für *durchscheinende Bisquitmasse* an. Der Feldspath ist norwegischer, der Thon gut gefaulter Karlsbader. Knochenmehl macht die Masse fettglänzend und leichter schmelzbar.

	Sattes mattes Bisquit	Durchscheinendes Bisquit	Perlmasse
Thon	1	1	1
Feldspath	6	8	9
Knochen	—	0·25	0·6 bis 0·7.

H. Seger (3) untersuchte *spanische Mosaiksteinchen*. Dieselben bestanden aus kleinen dreieckigen Platten, die wahrscheinlich in Metallformen geprefst waren. Je zwei Platten bildeten beim Zusammenlegen ein Quadrat von 25 mm Seitenkante. Die Plättchen sind unglasirt, im Bruch zeigen sie eine muschelig dicht uud glänzend brechende Porcellanmasse. Die Analyse ergab :

(1) Aus Notizbl. des deutsch. Vereins f. Fabrikat. von Ziegeln u. s. w. in Dingl. pol. J. **211**, 156. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 528. — (3) Aus Notizbl. d. deutsch. Vereins für Fabrikat. v. Ziegeln u. s. w.; deutsche Industrie-Ztg. 1874, 175; Dingl. pol. J. **212**, 255.

	blaues Steinchen	braunes Steinchen
Kieselsäure	62·37	60·38
Thonerde	23·17	21·82
Kalk	0·98	1·23
Magnesia	Spur	2·04
Kali	5·18	4·06
Eisenoxyd	0·96	7·72
Manganoxydul	—	3·58
Zinkoxyd	6·61	—
Kobaltoxydul	0·54	—
Phosphorsäure	0·31	Spur
	100·12	100·83.

Die Grundmasse der Plättchen besteht danach aus einem Gemisch von Kaolin, Feldspath und Quarz. Dieses Gemisch ist bei den blauen Steinchen wahrscheinlich mit Smalte, bei den braunen mit eisenhaltigem Manganoxyd gefärbt. Der grofse Zinkgehalt der blauen Steine weist vielleicht auf die Benutzung von Rinman'schem Grün hin, wenn nicht etwa das Zinkoxyd hier als Flufsmittel angewandt wurde.

Hagemann und Jörgensen (1) besprechen die *Bedeutung der Fluorverbindungen für die Glasindustrie.* Nach Ihnen geht Kryolith, der dem Satze beigegeben wird, fast ganz unverändert in das Glas ein. Kleine Mengen von Kryolith ertheilen dem Glase milchige, blauweifse Farbe, erhöhen Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Stärke; gröfsere Mengen von Kryolith machen das Glas opalartig. — Von grofser Wichtigkeit für die Glasindustrie verspricht das in den Kryolith-Sodafabriken gewonnene Fluorcalcium zu werden. Dieses Fluorcalcium hat folgende Zusammensetzung : Fluorcalcium 62·01 Proc., Calciumcarbonat 11·89, Kalk 5·62, Kaliumcarbonat 0·37, Natriumcarbonat 3·94, Magnesia 0·93, Kieselsäure 3·78, Eisenoxyd 5·00, Thonerde 5·00, Wasser 1·45. Namentlich in Bouteillenglashütten wird dieses Fluorcalcium benutzt, man setzt dem Feldspathsatze etwa 9 bis 20 Proc. davon zu, je nachdem man in Hafenöfen oder

(1) Dingl. pol. J. 212, 221.

Wannenöfen arbeitet. Eine Probe solchen mit 9 Proc. Fluſsspath erzeugten Glases enthielt 1·75 Proc. Fluor, so daſs mehr als die Hälfte des Fluors in das Glas eingegangen war. Fluſsspath erhöht die Leichtschmelzbarkeit und die Stärke des Gases.

Wisthoff (1) lieferte eine Schilderung der geschichtlichen Entwickelung der *Fensterglasfabrikation* und gab dabei einige statistische Notizen über den augenblicklichen Betrieb dieser Industrie.

J. Chedgey (2) stellt *Glaswalzen* für Satinirwerke, Kalander u. s. w. her, indem Er cylindrische Formen mit beweglichem Boden benutzt. Der Boden wird über eine Eisenstange, die zugleich als Kern für den Glasguſs dient, an die obere Mündung der Form geschoben und in dem Maſse zurückgezogen, in dem sich die Form mit Glas füllt. Die so erhaltenen blasenfreien Güsse werden in der Form gekühlt, nachher auf eine gut centrirte Welle mit Cement befestigt, endlich auf der Oberfläche mit Diamanten und Schmirgel abgedreht und mit Eisenoxyd polirt. — In gleicher Weise werden *Röhren* aus Glas hergestellt, die als Pumpenkolben dienen sollen. Diese Röhren kittet man in Metallformen mit Gyps ein, bringt sie dann auf die Drehbank und bearbeitet ihr Inneres mit einem Lineal, auf dem sich Schmirgel befindet.

L. Cailletet (3) suchte festzustellen, in welcher Weise *hohle Glascylinder durch Druck in ihrer Gestalt verändert* werden. Glasröhren, die an einem Ende geschlossen, am anderen zu einer Capillarröhre ausgezogen waren, wurden mit Quecksilber oder einer gefärbten Flüssigkeit gefüllt. Bei Druck von auſsen wurde die Volumveränderung an dem Stande der Flüssigkeit im Capillarrohr beobachtet. Zur Untersuchung des Druckes von innen wurde der Probecylinder in ein solches Gefäſs gebracht, wie es oben beschrieben wurde; auch hier zeigte sich

(1) Verb. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbefl. in Preuſsen 1873, 230; Dingl. pol. J. **211**, 476. — (2) Sprechsaal, Organ f. Glas- u. Thonwaaren-Industrie 1874, Nr. 17 in Dingl. pol. J. **212**, 254. — (3) Compt. rend. **78**, 411; Dingl. pol. J. **212**, 255.

die Formveränderung im Flüssigkeitsniveau. Ein Glas von 0·55 mm Wandstärke und 17 mm Durchmesser zerbrach bei einem äufseren Druck von 77 atm, während schon ein innerer Druck von 38 atm zur Zertrümmerung genügte. Ein Reservoir von gewöhnlichem weifsem Glase von einer Wandstärke von 1·05 mm, einem Durchmesser von 9·05 mm und einem Inhalte von 6·996 cbcm liefs die Flüssigkeit bei einem Druck von aufsen um je 6 mm im Capillarrohr steigen bei einer Vermehrung des Druckes um je 20 atm. Bis zu einem Drucke von 460 atm blieb dieses Verhältnifs constant. Durch einen inneren Druck von 104 atm wurde dieser Apparat zerstört. Aeufseren Druck widersteht also Hohlgas besser, als innerem Druck und die Veränderung des Volumens ist dem Druck direct proportional.

Eugen Peligot (1) untersuchte *krystallisirtes Glas.* In Folge eines Unfalles mufste in der Flaschenglashütte von Chagot in Blanzu (Dep. Saône und Loire) ein Siemens'scher Wannenofen kalt gelegt werden. Das noch flüssige Glas wurde vom Boden der Wanne abgezogen, dabei wurden Drusen von Krystallen freigelegt, welche frei von amorphem Glase waren und die eine Länge von 20 bis 30 mm und die Form des Augits besafsen.

	Krystalle	Amorphes Glas, aus dem die Krystalle sich abschieden	Normales Glas einer Flasche
Kieselsäure	62·8	61·8	62·5
Kalk	22·7	21·5	21·8
Magnesia	8·4	5·4	5·6
Eisenoxyd	3·2	3·0	3·0
Thonerde	2·5	2·1	2·1
Natron	0·9	6·2	5·5
	100·0	100·0	100·0.

Peligot ist der Ansicht, dafs der Magnesiagehalt des Glases Veranlassung zu der Krystallbildung gab. Der auf der Hütte benutzte Kalkstein enthält 20 Proc. Magnesiumcarbonat.

(1) Ann. chim. phys. [5] **2**, 559; Compt. rend. **78**, 386; Dingl. pol. J. **212**, 329.

Bontemps (1) bemerkt zu der im vorigen Jahresberichte (2) enthaltenen Notiz von Henrivaux über *Entglasung von Glas*, dafs man nicht mit der Bestimmtheit, wie Henrivaux das that, die Beobachtungen von Wieser (3) für unrichtig erklären könnte. Er macht darauf aufmerksam, dafs der Grund für die Entglasung von verschiedenen Autoren verschieden aufgefafst würde und dafs es sehr wünschenswerth sei, diesen Gegenstand eingehender zu untersuchen.

F. Guhrauer (4) spricht Seine Ansicht über das *Manganoxyd, welches grünes Glas entfärbt, farbloses violett färbt* dahin aus, dafs diese Wirkung nur das Manganoxyd haben könnte. Ist ein Glas durch zu grofsen Zusatz von Braunstein violett gefärbt, so kann man diese Färbung durch Oxydation des Oxyds zu Peroxyd (mit Hülfe von arseniger Säure oder Glaubersalz) beseitigen, oder man kann auch dasselbe Ziel erreichen durch Desoxydation des Oxyds zu Oxydul (mit Hülfe von Kohle). Hat ein Glas durch Braunsteinzusatz nicht die gewünschte Färbung erlangt, so war die Menge des letzteren zu gering, die Temperatur des Ofens zu hoch. Hier hat sich dann vorherrschend Manganoxydul gebildet, das nachträglich durch längeres Auslegen des Glases an die directe Sonne oxydirt, in das färbende Oxyd verwandelt wird. Guhrauer ist mit Versuchen beschäftigt, um ein rothfärbendes Oxyd zu finden, welches nicht, wie das Manganoxyd, einer solchen Schwankung in der Färbung durch zufällige Oxydation oder Desoxydation ausgesetzt ist.

P. Ebell (5) setzte in F. Knapp's Laboratorium die Versuche von M. Müller (6) über die *Färbung von Glas durch Metalle* fort. Die sehr umfangreichen Arbeiten, bei denen das Glas theils durch Oberflächenfärbung (Lasur), theils durch Färbung in der Masse unter Anwendung von Kupfer, Silber und Bleiverbindungen in den bekannten rothen, gelben und schwarzen

(1) Bull. soc. chim. [2] **21**, 166. — (2) Jahresber. f. 1873, 1041. — (3) Jahresber. f. 1872, 991. — (4) Dingl. pol. J. **213**, 326. — (5) Dingl. pol. J. **213**, 53, 131, 212, 321, 401, 497. — (6) Jahresber. f. 1871, 1055.

Farben studirt wurde, näher zu besprechen fehlt es hier an Raum. Es mag genügen, die von Ebell aus Seinen Versuchen abgeleiteten Schlufsfolgerungen hier wiederzugeben. Manche Metalle vermögen sich als solche im feurig-flüssigen Glase zu lösen, nämlich edle Metalle, wie Gold und Silber, und leicht reducirbare unedle, wie Kupfer und Blei. — Gold, Silber und Kupfer vermögen metallisch in zwei Molekularzuständen in das Glas einzugehen, in einem das Glas nicht färbenden und einem das Glas auffallend färbenden Zustande. — Der nicht färbende Molekularzustand des Metalles entspricht den höchsten Temperaturlagen und dem status nascendi; der färbende Molekularzustand entspricht den niederen Temperaturlagen und dem Zustande des derben Metalles. — Das „Anlaufen“ ist der Uebergang des einen in den anderen Molekularzustand durch Einwirkung von Wärme (Licht). — Technisch geschieht die Färbung der Gläser, welche hier studirt wurde, in zwei Methoden, entweder durch Einführung des Metalles im nichtfärbenden Zustande in das Glas durch Schmelzen bei hoher Temperatur und Anlaufenlassen, oder durch Einführung des Metalles unmittelbar im färbenden Zustande, durch Lasur bei niederer Temperatur. — Durch Schmelzung erzeugte Lösungen der betreffenden Metalle erstarren bei rascher Abkühlung als solche unverändert. — Bei langsamer Abkühlung scheidet sich aus der glasigen Lösung das Metall, je nach den herrschenden Bedingungen in verschiedenen Formen, aber stets in metallischem Zustande ab, als feinvertheilter Niederschlag, als mikroskopische oder für das unbewaffnete Auge erkennbare Krystalle. Hämatinon und Aventurin sind solche auf krystallinischen Ausscheidungen von Kupfer aus dem Glase beruhende technische Producte. — Die Metalle Gold, Silber und Kupfer zeigen im Zusammenhange ihres optischen Verhaltens im derben und im gelösten Zustande die gröfste Analogie mit Farbstoffen mineralischer und organischer Abstammung, wie Berlinerblau, Indigo, Anilinfarben, Murexyd u. s. w. Viele Farbstoffe zeigen als feste Körper einen entschiedenen Metallglanz. Dieselben Körper erscheinen fein vertheilt oder gelöst in einer reichen, eigenthümlichen und lebhaften Farbe. Die beiden Farben, in

denen die Farbstoffe auftreten, sind einander nahezu complementär. Ein gleiches Verhältnifs findet statt bei dem Golde, Silber, Kupfer zwischen dem metallischen Zustande und der Lösung in Glas. Diese Metalle sind wahre Farbstoffe auf feurigem Wege, um so mehr, als sie die gewöhnlichen Farbstoffe der festen Form an Dichte und somit an der Fähigkeit, das Licht zu reflectiren, bei weitem übertreffen. Die grofse Dichte der Metalle erklärt auch die aufserordentlich färbende Kraft der Metalle, namentlich des Goldes.

Die „Glashütte" (1) macht Mittheilungen über die geschichtliche Entwickelung der *Glasgespinnstfabrikation.* Es werden namentlich die grofsen Verdienste von Brunfaut um diesen Industriezweig und die Seiner Frau um die Verwendung des gesponnenen Glases zu Stickereien und sonstigem Frauenschmuck hervorgehoben. Sowohl das gekräuselte Glas als auch die glatten Fäden finden jetzt die ausgedehnteste Anwendung.

E. Reichardt (2) theilt mit, dafs F. Zitzmann in Lauscha (Thüringen) *gesponnenes Glas* für Filter von vorzüglicher Güte liefere.

Dodé (3) erzeugt *Gold-Platinspiegel,* indem Er auf die glänzend polirte Glasscheibe folgendes Gemisch aufträgt und bei Rothgluth aufschmilzt : 500 g Platin werden in Königswasser gelöst, die Lösung mit 5 l Wasser verdünnt und mit 2 kg Ammoniak versetzt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in 50 g Salzsäure und 50 g Salpetersäure gelöst, der Lösung werden sodann 50 g Wasser zugesetzt und das Ganze zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 2000 g Lavendelessenz, 100 g Terpentinöl und 25 g geschwefeltem Terpentinbalsam versetzt. Aufserdem löst man 30 g Gold in Königswasser, dampft zu Trockne ab, setzt 500 cbcm Wasser und 500 cbcm Aether zu, schüttelt, nimmt die Aetherschicht ab, bringt sie zu der obigen Platinlösung und läfst den Aether

(1) Glashütte 1873, Nr. 44; Dingl. pol. J. **211**, 482; N. Rep. Pharm. **23**, 627. — (2) Arch. Pharm. [3] **4**, 443. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1273; Dingl. pol. J. **211**, 74.

verdunsten. Zu dem Gemenge fügt man schliefslich ein inniges Gemisch von 50 g Bleiglätte, 50 g Bleiborat, 100 g Lavendelöl, macht das Ganze durch Schütteln homogen und trägt es auf das Glas auf.

Unter den *Emailarbeiten* (1) unterscheidet man *cloissonné* und *champ-levé* je nach der Art der Darstellung. Bei émail cloissonné wird die gewünschte Zeichnung zuerst in Golddrähten hergestellt, die auf die Metallunterlage aufgelöthet werden. Die von den Drähten eingeschlossenen Zellen werden sodann mit den erforderlichen Emailfarben durch wiederholtes Schmelzen gefüllt, schliefslich wird das Ganze geschliffen und polirt. Bei émail champ-levé jedoch werden die Zeichnungen mit dem Grabstichel aus dem Metall herausgegraben und diese Vertiefungen dann wie oben angegeben mit Email gefüllt.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

Th. Schlösing begann ausführliche Mittheilungen über Seine agriculturchemischen Untersuchungen zu veröffentlichen, von denen bisher nur kurze Notizen in die Zeitschriften kamen. In einer längeren Abhandlung (2) stellt Er Seine theilweise schon früher (3) mitgetheilten Beobachtungen über den *Ackerboden* zusammen. Er kommt zu folgenden Schlüssen : Salzlösungen und Humussubstanzen wirken auf die Lockerheit des Bodens günstig ein. Salzlösungen, weil sie den fein vertheilten Thon zum Coaguliren bringen, Humussubstanzen, weil sie die Theilchen des Bodens mit einander verkitten. Der Dünger hat daher die Wirkung, leichten Boden fest, dichten Boden locker zu machen. Die Wirkung der Salze und der Humussubstanzen ist es, dafs Ackerboden bei heftigem Regen mit einer dichten Decke versehen wird, welche das Auswaschen des Bodens ver-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 245. — (2) Ann. chim. phys. [5] **2**, 514. — (3) Jahresber. f. 1870, 1169.

hindert. Unter den Bodensalzen steht in seiner Wirkung auf den Thon Calciumdicarbonat oben an; es mufs dafür gesorgt werden, dafs stets Kalk vorhanden ist zur Bildung dieses Salzes. Humussubstanzen sind namentlich Bodenarten zuzuführen, die aus Mangel an Thon keinen festen Zusammenhang besitzen.

E. W. Hilgard (1) theilt die Resultate von *Schlämmanalysen von Böden aus dem Staate Mississippi* mit. Er schliefst an die Tabelle, welche die Daten der mechanischen Analyse enthält, Betrachtungen über die physikalischen Eigenschaften der Bodenarten, die einen kurzen Auszug nicht gestatten. — R. H. Loughridge (2) bespricht die *Vertheilung der chemischen Bodenbestandtheile in den verschiedenen, bei der Schlämmanalyse erhaltenen Antheilen des Bodens.* Er beobachtete, dafs Eisenoxyd und Thonerde in allen Schlämmproben in nahezu demselben relativen Verhältnisse enthalten sind, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs diese beiden Verbindungen in bestimmter Beziehung zu einander stehen. Kali und Magnesia kommen in allen Schlämmproben in nahezu gleicher Menge und in demselben relativen Verhältnisse vor, so dafs wahrscheinlich beide mit einander in einer chemischen Verbindung enthalten sind. Mangan kommt nur in dem feinsten Schlamm vor, höchstens Spuren von ihm finden sich in der nächst gröberen Probe. Der Kalk wird in dem Schlämmapparat, welchen Hilgard construirte („Churn elutriator“) zum gröfsten Theile in Form von Carbonat vom Schlämmwasser gelöst, die feinen Schlämmproben enthalten kaum Kalk. In den gröberen Proben findet sich Kalk in Form von krystallinischem Carbonat. — Derselbe (3) studirte den *Einflufs der Concentration und der Dauer der Einwirkung von Salzsäure auf die Menge der einem Boden entzogenen Substanzen.* Er kam zu dem Resultat, dafs die gröfste lösende Kraft (namentlich in Bezug auf den Gehalt des Bodens

(1) Silt Analyses of Mississippi Soils and Subsoils by E. W. Hilgard. Salem 1874, pag. 3. — (2) Ebendas. pag. 12. — (3) Ebendas. pag. 15.

an Kali, Thonerde und Kalk) eine Säure von dem spec. Gew. 1·115 besitzt. Verdünntere (1·10) und concentrirtere (1·160) Säure wirkte merkbar schwächer auf den Boden ein. Er stellte ferner fest, dafs ein über fünf Tage hinaus andauerndes Digeriren keinen merklichen Zuwachs an gelösten Substanzen bewirke.

P. Wagner (1) stellte Versuche an über das *Austrocknen des Bodens bei verschiedenen Dichtigkeitsverhältnissen der Ackerkrume.* J. Nefsler hatte früher schon über diesen Gegenstand gearbeitet. Seine Beobachtungen wurden durch die von Wagner bestätigt und ergänzt. Wagner fafst die Resultate Seiner Untersuchungen in folgender Weise zusammen. Beim Austrocknen eines capillarisch gebundenes Wasser enthaltenden Bodens findet auf der einen Seite eine Wasserverdunstung von der Bodenoberfläche, oder von einer mehr oder weniger mächtigen, unter der Oberfläche liegenden Schicht, auf der anderen Seite aber eine Zufuhr von Wasser nach der Oberfläche durch die capillare Thätigkeit des Bodens statt. Benennt man die Bodenschicht, von der Wasser direct an die Luft abgegeben wird, „Verdunstungsschicht", so hängt unter sonst gleichen Verhältnissen die relative Wasserverdunstung ab : 1) von der Mächtigkeit der Verdunstungsschicht, 2) von der höheren oder tieferen Lage der Verdunstungsschicht und 3) von dem mehr oder weniger schnellen Ersatze des verdunsteten Wassers. Je lockerer der Boden ist, je mächtiger danach die Verdunstungsschicht, je höher ferner die Verdunstungsschicht liegt, je mehr sie aber dem Luftwechsel unterworfen ist, je schneller endlich das Wasser von den unteren Bodenschichten in die Verdunstungsschicht geführt wird; um so gröfser wird unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdunstung sein. Aber die genannten drei Factoren bedingen sich gegenseitig, sie müssen alle gleichzeitig Berücksichtigung finden. Lockert man einen feuchten Boden, so wird derselbe zunächst mehr Wasser verlieren, als ein dichter

(1) Ber. der landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Boden, die Verdunstungsschicht ist eben eine mächtigere geworden. Da der lockere Boden aber eine geringere Capillarkraft besitzt, als der dichte, so wird er nicht im Stande sein, mit derselben Geschwindigkeit und Vollständigkeit den in der Verdunstungsschicht stattgehabten Wasserverlust wieder zu ersetzen, als der dichte Boden. Die Folge davon ist, dafs die Verdunstungsschicht allmählich sinkt, der obere Theil des Bodens wird nahezu trocken werden. Die tiefere Lage der Verdunstungsschicht bedingt nun aber eine bedeutende Verringerung der Wasserverdunstung, die Luft hat zu ihr keinen so freien Zutritt, als zur Oberfläche. Nach Wagner's Versuchen verdunstet unter den angedeuteten Verhältnissen lockerer Boden fast um $^2/_3$ weniger Wasser, als dichter. Will man also die tieferen Schichten eines Bodens feucht erhalten, so mufs man ihn lockern. Will man aber ein schnelles Austrocknen der Bodenoberfläche vermeiden, dann mufs man ihn durch Walzen oder ähnliche Behandlung möglichst dicht machen, die Saugthätigkeit der Capillarräume führt der Oberfläche dann stetig Wasser von unten zu.

Boussingault (1) bespricht in einem längeren Aufsatze die *Wichtigkeit der vulkanischen Gesteine für die Fruchtbarkeit des Bodens.* Er deutet an, wie durch diese Felsen, die allmählich durch physikalische und chemische Vorgänge zertrümmert werden, dem Boden die wichtigsten mineralischen Nährstoffe, wie Alkalien, Phosphorsäure, Kieselsäure u. s. w. zugeführt werden.

E. Schulze (2) untersuchte *Rheinschlamm*, welcher bei Hochwasser sich so auf Feldern abgelagert hatte, dafs eine Vermischung mit Erde nicht eintreten konnte. Die Schlammproben stammten aus der Gegend von Langenau :

	1871	1872	
Kali	0·43	0·19	0·20
Natron	0·08	0·03	0·07

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 390. — (2) Ber. der landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

	1871	1872	
Kalk	14·06	15·65	14·41
Magnesia	1·91	1·92	1·75
Eisenoxyd	3·27	2·54	4·71
Thonerde		1·45	
Phosphorsäure	0·13	0·11	0·08
Schwefelsäure	0·16	0·09	0·11
Kohlensäure	11·17	12·36	11·68
Kieselsäure (löslich)	0·61	0·13	0·23
Organ. Substanz	2·86	2·12	1·39
Hygroskop. Wasser	2·66	1·73	1·68
Gebundenes Wasser	3·43	2·94	2·62
Sand u. Thon	59·23	58·74	61·07.

Es wurde festgestellt, dafs der Rhein bei Hochwasser in der Mitte seines Bettes im Liter Wasser 0·124 bis 1·001 g von solchem Schlamm enthält. Wegen seines grofsen Gehaltes an Calciumcarbonat kann dieser Schlamm zum Mergeln von Ackerboden benutzt werden und wird auch zu diesem Zweck bis in Entfernungen von 6 bis 7 Stunden auf Wagen transportirt.

C. C. Stanford (1) bewies durch Versuche, dafs gewöhnliche *Erde keine oxydirende Wirkung auf stickstoffhaltige organische Substanzen* ausübe. Durch frühere Arbeiten hat Stanford dargethan, dafs auch Holzkohle, selbst kalkhaltige Holzkohle, nicht im Stande ist, aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen Salpetersäure zu bilden. Diese Versuche führten Ihn dazu, auch die Wirkung der Erde in dieser Richtung zu studiren. Trockene Erde (Lehm) wurde mit Fleisch in verschiedenen Verhältnissen gemischt der Luft ausgesetzt. Dabei beobachtete Er, dafs die Erde nur trocknend auf organische stickstoffhaltige Substanzen wirkt, dafs sie die Mischung geruchlos macht, wenn ein grofser Ueberschufs von Erde angewandt wird. Mischungen von Erde und stickstoffhaltigen Substanzen verlieren allmählich an Stickstoffgehalt, eine Mischung verlor in fünf Monaten 73 Proc. ihres Stickstoffs. Der Stickstoff entweicht zum gröfsten Theile, wahrscheinlich ganz, in der

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 938; Chem. News **29**, 261.

Form von Ammoniak. Erde ist danach ein unpassendes Mittel, um den Stickstoffgehalt von thierischen Abfällen, Dünger zu conserviren.

H. P. Armsby (1) stellte Versuche an über die *Zersetzung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen*. Er wollte feststellen, ob organische Substanzen bei ihrem Zerfall unter Umständen freien Stickstoff aus der Luft in sich aufnehmen könnten, oder ob bei Gegenwart von Sauerstoff Stickstoff von den organischen Körpern während ihres Zerfalles abgegeben würde. Armsby arbeitete mit einem Dünger, dem etwa 1/4 seines Gewichtes an Fleisch zugesetzt war. Er liefs diesen Dünger für sich, nach Zusatz von Aetzkali, nach Zusatz von Gyps und nach Zusatz beider Substanzen in einem Luftstrom oder in einer Stickstoffatmosphäre, die nur Spuren von Sauerstoff enthielt, sich zersetzen. Er beobachtete, dafs in allen Fällen ein Verlust an Stickstoff eintrat, aufser in denen, bei denen das Gemisch Kaliumhydrat enthielt. Der Verlust an Stickstoff ist kleiner bei Ausschlufs der Luft, es scheint also der Verlust an Stickstoff auf einem Oxydationsprocefs zu beruhen. Gyps scheint diese Oxydation zu verlangsamen. Enthielt die Mischung Aetzkali, so nahm sie eine bedeutende Menge von Stickstoff auf und zwar die gröfste Menge bei Abschlufs des atmosphärischen Sauerstoffs. Salpetersäure oder Ammoniak bildete sich bei dieser Aufnahme von Stickstoff nicht.

M. Fesca (2) untersuchte die Verwendbarkeit von aus Tuchfabriken stammenden *Wollabfällen zu Düngezwecken*. Solche Abfälle enthielten 89·751 Proc. Trockensubstanz und darin 7·042 Proc. Stickstoff, 23·77 Proc. Fett und 13·761 Proc. Asche. Die Asche enthielt unter anderem 2·424 Proc. Phosphorsäure und 1·163 Proc. Kali. Fesca berechnet den Werth solcher Abfälle als Düngemittel zu 5·88 Mark pro Ctr. Der grofse Fettgehalt derselben beeinträchtigt die Zersetzbarkeit des Düngers, die Abfälle müssen entweder fabrikmäfsig entfettet, oder aber mit Kalk im Composthaufen geschichtet werden.

(1) Sill. Am. J. [3] **9**, 337. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 175.

Chevreul (1) setzte Seine Untersuchungen über *Guano* (2) fort.

P. Wagner (3) fand in *phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngern* folgenden Gehalt an diesen Substanzen :

	Phosphorsäure	Stickstoff	Asche
Fischguano	11·6	8·1	41·2
Wallfischguano	11·4	6·5	44·1
Frey Bentos Guano . . .	15·70	6·21	41·02
Fleischdüngemehl	9·72	6·71	39·40
Peruguano	10·7 bis 15·9	8·8 bis 14·8	—
Aufgeschlossener Peruguano	8·7 bis 10·0	8·1 bis 10·3	—
Knochenmehl	18 bis 19	3·4	—
Gedämpftes Knochenmehl .	20·26	3·25	—

Aus directen Versuchen ergab sich, dafs das zuweilen dem Superphosphat als stickstoffhaltige Substanz zugesetzte Rhodanammonium in hohem Grade giftig für die Pflanzen wirkt. Unter dem Namen *europäischer Guano* kommen Gemische von Horn, Blut, Harn, Koth, Calciumphosphat, Wolle, Pflanzeneiweifs u. s. w. mit 5·2 Proc. Stickstoff, 6·2 Proc. lösliche Phosphorsäure und 0·8 Proc. Kali in den Handel zu einem Preise, der fast drei Mal so hoch ist, als der Werth des Düngers. — *Aufsereuropäischer Guano* war nichts als Vesuvasche.

Ein *Phosphorit von Rofsberg* bei Rofsdorf (Hessen-Darmstadt) enthielt 28·92 Proc. Phosphorsäure, der von *Oberramstadt* (Hessen-Darmstadt) enthielt 23·2 Proc. Phosphorsäure, 19·6 Proc. Kieselsäure und 8·6 Proc. Thonerde.

Ein aus Australien eingeführter Guano zeigte folgende Zusammensetzung :

Feuchtigkeit	8·66	Proc.
Sand	8·88	„
Calciumphosphat . . .	60·70	„
(Phosphorsäure . . .	27 8	„)
Organische Substanz .	18·14	„
Stickstoff	0·84	„
Eisenoxyd	0·11	„
Thonerde	0·17	„

(1) Compt. rend. 79, 278, 493. — (2) Jahresber. f. 1873, 1047. — (3) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Dieser *australische Guano* ist also wie Sombrero-, Baker-Mejillones-Guano durch Verwittern von Vogelexcrementen gebildet. Er würde leicht zu einem vorzüglichen Superphosphat verarbeitet werden können.

A. Millot (1) kommt durch Versuche, bei denen 1 Mol. reines Tricalciumphosphat mit 2 und mit 1 Mol. Schwefelsäure behandelt wurde und bei denen Er Phosphorite von Logrosau, die einen Gehalt an Calciumcarbonat besitzen, aufschlofs, zu folgenden Schlüssen in Bezug auf das *Zurückgehen der Superphosphate in ihrer Löslichkeit.* Eine Bildung von Dicalciumphosphat aus Monocalciumphosphat und Tricalciumphosphat findet nur statt, wenn eine nicht genügende Menge von Schwefelsäure angewendet wurde beim Aufschliefsen und wenn in Folge davon freie Phosphorsäure in dem Producte fehlt. Calciumcarbonat wird beim Trocknen des Superphosphats kaum angegriffen, es wird nur in Anspruch genommen von der freien Phosphorsäure zur Bildung von Monocalciumphosphat. Eine Spaltung des Monocalciumphosphats durch Erhitzen desselben im trockenen Zustande in Phosphorsäure und Dicalciumphosphat, findet nach Millot bei Gegenwart von freier Phosphorsäure nicht statt. — Das Unlöslichwerden der Phosphorsäure im Superphosphat hält Millot besonders bedingt durch Eisenoxyd, Thonerde und Magnesiumoxyd.

M. Chevrier (2) wendet zu medicinischen Zwecken eine Lösung von *Tricalciumphosphat in kohlens. Wasser* an. Diese Flüssigkeit erhält man am einfachsten durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in Wasser, in welchem frisch gefälltes Tricalciumphosphat suspendirt ist. Die filtrirte Lösung trübt sich beim Stehen an der Luft (schneller beim Erwärmen) in Folge der Abdampfung von Kohlensäure. Die klare Lösung reagirt alkalisch, sie giebt alle Reactionen der Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure. Ein „Glas“ von der Lösung enthält 0·025 g Tricalciumphosphat.

(1) Compt. rend. **78**, 1134. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 222.

P. Wagner (1) stellte Düngeversuche mit dem von Leopoldshall bei Staſsfurt in den Handel gebrachten gemahlenen *Kainit* an. Dieses Düngepräparat enthält : 24·97 Proc. Kaliumsulfat, 12·01 Magnesiumsulfat, 14·70 Chlormagnesium, 32·40 Chlornatrium, 1·46 Calciumsulfat, 12·90 Wasser, 1·56 unlösliche Substanzen. Die erwähnten Versuche führten zu folgenden Resultaten. Das in Form von Kainit in den Boden gebrachte Kali vertheilt sich gleichmäſsiger und auf weitere Strecken, als die reinen Kalisalze; Kainitdüngung empfiehlt sich daher besonders für tief wurzelnde Pflanzen. Die im Kainit enthaltenen Chlorverbindungen müssen aus dem Boden ausgewaschen werden, sie wirken der Vegetation schädlich. Daher muſs Kainit im Herbst, Winter oder im Beginn des Frühjahres aufs Feld gebracht werden; ein gleichzeitiges Auswaschen von Kaliumverbindungen ist nicht zu fürchten. Soll eine bedeutende Kalibereicherung des Bodens erzielt werden, dann sind allerdings die reinen Kalisalze dem Kainit vorzuziehen.

E. Schulze (2) stellte Versuche an, um die *Verwerthung* von *Braunkohlenabfall* und *Braunkohlenasche als Dünger* zu beurtheilen. Der pulverige Abfall von Braunkohle aus Dorheim bei Friedberg kann 126 Proc. Wasser absorbiren, 100 Th. Kohlenpulver nehmen 1·52 Th. gasförmiges, 1·57 Th. in Wasser gelöstes Ammoniak auf, 30 g Braunkohlenstaub absorbiren aus einer Chlorkaliumlösung, welche im Liter 5·050 g Chlorkalium enthielt, 0·167 g Kali, 30 g Braunkohlenstaub nahmen aus einer Lösung von Natriumphosphat, welche im Liter 10·02 g Phosphorsäure enthielt, 1·042 g Phosphorsäure auf. Der Braunkohlenstaub ist danach ein vorzügliches Stallstreumaterial. Er führt dem thierischen Dünger auch nicht unwesentliche Substanzen zu, denn das Braunkohlenpulver enthielt : Wasser 13·57 Proc., organische Substanzen 62·86 Proc., Stickstoff 0·33 Proc., Kali 0·11 Proc., Phosphorsäure 0·16 Proc., Asche 23·59 Proc. Diese

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Asche enthielt : Kali 0·46 Proc., Natron 0·34 Proc., Kalk 11·40 Proc., Magnesia 2·10 Proc., Eisenoxyd 5·08 Proc., Thonerde 22·64 Proc., Schwefelsäure 6·40 Proc., Phosphorsäure 0·66 Proc., Kohlensäure 0·60 Proc., Kieselsäure (Sand, Thon) 49·58 Proc. Aus der Schwefelsäure berechnet sich ein Gypsgehalt von 10·88 Proc.

Gagnage (1) überreichte der französischen Academie eine Abhandlung über die Verwerthbarkeit der *Canalwässer* für die Landwirthschaft. Nähere Angaben sind nicht gemacht worden.

W. Gintl (2) untersuchte die nach Liernur'schem *System gesammelten Cloakenmassen* in den Kasernen in Prag zu verschiedenen Zeiten. Der Unterschied dieser Massen an Werk- und Sonntagen, im Sommer und im Winter war sehr unbedeutend. Als Mittelwerthe einer gröſseren Anzahl von Analysen giebt Gintl folgende an : Wasser 92·5 Proc., Stickstoff 0·771 Proc., Phosphorsäure 0·270 Proc., Kali 0·144 Proc., Natron 0·396 Proc., Asche 1·624 Proc. Danach würde der Werth dieses Düngers sich zu 56·75 Kreuzer (österreichisch) pro Centner berechnen. Sehr störend ist der groſse Wassergehalt dieses Düngemittels. Gintl weist nach, daſs dieser Wassergehalt nicht etwa durch Zufluſs von Spülwasser u. s. w. bedingt ist, sondern in der normalen Menge und Zusammensetzung von Harn und Koth seinen Grund hat. Auch ergiebt sich aus den Berechnungen von Gintl, daſs bei allgemeiner Einführung des Liernur'schen Systems ein Dünger erhalten würde, der keinen erheblich gröſseren Werth besitze, als der obige aus Kasernen stammende. Es ist jedenfalls erforderlich, den genannten Cloakenmassen durch einen billigen Austrocknungsproceſs den gröſsten Theil ihres Wassers zu entziehen, erst dann wird der Transport dieses Düngers und damit seine allgemeinere Anwendbarkeit möglich werden.

(1) Compt. rend. **78**, 898. — (2) Chem. Centr. 1874, 828; Dingl. pol. J. **214**, 490.

Aus Versuchen, welche P. Wagner (1) anstellte, um die *günstigste Zeit für die Ernte verschiedener Culturpflanzen* festzustellen, ergab sich, dafs *Rothklee* am zweckmäfsigsten während der Blüthe, dafs *Luzerner Klee* am besten bei beginnender Blüthe geschnitten wird. *Rapssamen* ist am reichsten an Oel (absolut, nicht in Procenten), wenn er vollkommen gereift ist. In Osthofen gebauter Raps lieferte folgende Resultate bei der Analyse in lufttrockenem Zustande :

	Gehalt an Fett Proc.	1000 Körner wogen g	1000 Körner enthielten Fett g
am 18. Mai	11·90	0·76	0·0904
am 25. „	23·10	1·25	0·2887
am 1. Juni	24·45	1·50	0·3667
am 8. „	27·70	2·12	0 5872
am 15. „	40·90	2·92	1·1942
am 22. „	49·15	3·92	1·9267
am 24. „	49·50	4 02	1·9899
überreif	46·80	4·41	2·0638.

E. Schulze (2) untersuchte die *Asche* von Blättern und von Holz *von gelbsüchtigen Reben* und verglich sie mit der Asche von auf demselben Boden gewachsenen gesunden Pflanzen. Die Gelbsucht der Reben zeigt sich an einer im Laufe des Sommers auftretenden gelben, später braunen Farbe der Blätter, Verkümmern der Trauben, schliefsliches Eingehen der Reben. Die untersuchten Proben stammten von der Gemarkung Sörgenloch. Es zeigte sich bei den Analysen, dafs die Aschen namentlich von einander unterschieden waren in ihrem Gehalt an Kali, Natron, Kalk und Magnesia. Da der Boden, auf dem die Reben gesund blieben, dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie der Boden, auf dem die Reben erkrankten, so kann nur in einer mangelhaften Thätigkeit der Wurzeln der Grund ihrer Erkrankung liegen. Folgendes sind die Zahlen, in denen sich die Aschen von gesunden und kranken Reben unterschieden :

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

	Blätter		Rebholz	
	gesund	krank	gesund	krank
Kali	1·08	0·51	1·11	0·56
Natron	0·09	0·04	0·02	0·01
Kalk	4·59	5·88	1·44	1·78
Magnesia	0·94	1·27	0·87	0·46.

Arn. Hiller (1) stellte Versuche an, um den *Antheil der Bakterien am Fäulnifsprocesse* zu ermitteln. Er arbeitete zunächst mit Harn und stellte fest, dafs in gewöhnlichem, nicht faulendem Harn Bakterien sich zu entwickeln vermögen, ohne die Zersetzung des Harns zu bewirken. Der Grad der Vegetation von Bakterien ist allein abhängig von dem Vorrathe an assimilirbarem Nährmateriale, welches in frischem Harn gewöhnlich nur in kleinen Mengen vorhanden ist, für umfangreiche Grade der Entwickelung von Bakterien künstlich zugeführt werden, oder durch den faulenden Harn in seinen Zersetzungsproducten geliefert werden mufs. Natriumphosphat für sich oder in Gemeinschaft mit Ammoniumcarbonat, Nachbarschaft von faulendem Harn, Ammoniumtartrat und Kaliumphosphat sind im Stande, reichliche Bakterienbildung zu unterstützen, ohne Veränderung des Harns. Fäulnifs ist demnach kein Resultat des physiologischen Stoffwechsels in den Bakterien; Bakterien bedürfen als Nährsubstanzen einfache gasförmige oder salzartige Verbindungen; complexe organische Körper dienen den Bakterien nicht unmittelbar als Nahrung. Die Fäulnifs von Harn wird dagegen durch eine Anzahl von organischen Substanzen, wie Käse, Eiweifs, Harnsedimente u. s. w. hervorgerufen, welche frei von Bakterien, aber selbst schon in Zersetzung begriffen sind. — Aehnliche Beobachtungen machte Hiller auch an Eiern, die wegen der Fäulnifsfähigkeit ihres Inhaltes, so wie wegen des vollkommen freien Gaswechsels mit der atmosphärischen Luft durch die Schale, die doch das Eintreten von molekularen Stoffen verhindert, für solche Fäulnifsversuche besonders geeignet erscheinen. Hiller ist der An-

(1) Med. Centralbl. 1874, 833 in Chem. Centr. 1874, 745.

sicht, dafs die jetzt fast allgemein gültige vitale Anschauung über die Beziehung von Bakterien zur Fäulnifs noch nicht über jeden Zweifel erhaben ist und glaubt, dafs die Liebig'sche Auffassung dieser Vorgänge der Wahrheit mehr entspricht.

J. Lefort (1) bestätigte die früher von Collas gemachte Beobachtung, dafs Calciumphosphat die Fäulnifs thierischer Substanzen begünstigt. Er fand, dafs in ähnlicher Weise, wenn auch schwächer, Magnesiumphosphat wirke, dafs aber die Phosphate der Alkalimetalle ohne diese Wirkung sind. Lefort glaubt, dafs die Fäulnifsorganismen die Phosphate als Nahrung benutzen und dadurch in ihrer Entwickelung gefördert werden. Da die Asche des Fischfleisches viel reicher an Erdphosphaten ist, als die Asche des Fleisches von Säugethieren, so erklärt sich die Leichtigkeit, mit der Fischfleisch in Fäulnifs übergeht, ungezwungen. — Phosphorwasserstoff hat Lefort nie bei Fäulnifs beobachten können. Er glaubt, dafs in gewissen Stadien der Zersetzung sich Schwefelphosphor bilden könnte, eine Verbindung, die bei Zutritt der Luft wieder zersetzt wird. Ein Gehalt an Schwefelphosphor könnte faulendes Fleisch giftig machen.

H. Letheby (2) behandelte in einem ausführlich veröffentlichten Vortrage die *Wirksamkeit der verschiedenen Desinfectionsmittel.*

Dumas (3) studirte die *Wirkung* der verschiedenen Antheile *des Theeröles auf Insecten,* unter besonderer Rücksicht auf die Phylloxera vastatrix. Er fand, dafs nur die flüchtigeren Kohlenwasserstoffe des Theeröles Insecten beseitigen, namentlich die Antheile, welche unter 180° C. sieden.

L. Dusart (4) macht auf die *fäulnifswidrige Wirkung des schweren Steinkohlentheeröles* aufmerksam. Namentlich zur Desinfection von Aborten ist dieses Oel sehr geeignet, da es selbst geruchlos ist und einen niederen Preis besitzt. Auch zur

(1) Med. Centralbl. 1874, 520; Chem. Centr. 1874, 501; Monit. scientif. [3] 4, 464. — (2) Am. Chemist 4, 381. — (3) Compt. rend. 79, 985; Chem. News 30, 262. — (4) Compt. rend. 79, 229.

Entfernung von Insecten u. s. w. auf Pflanzen will Dusart dieses Mittel angewendet sehen.

H. Schnitzler (1) fabricirt reine *Carbolsäure*, indem Er schwarzes, sogenanntes Carbolnatron in einer Kupferblase so lange erhitzt, bis das Destillat milchig getrübt erscheint. Im Dampfraum war bei dieser Erhitzung eine Temperatur von etwa 170°. Der im Kessel zurückbleibende, beim Erkalten erstarrende Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Stehenlassen geklärt und die klare Flüssigkeit nachher mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Destillation des durch Schwefelsäure Abgeschiedenen bekommt man eine Carbolsäure, die leicht krystallisirt und einen angenehmen Honiggeruch besitzt. Versuche, das Natronsalz durch das Kalksalz zu ersetzen, gaben ungünstige Resultate.

In Bezug auf die von J. Personne (2) bei Gelegenheit Seiner Arbeit über die Verbindungen von Chloral mit Eiweifs gemachte Andeutung über die Verwendbarkeit von *Chloral zur Desinfection* beanspruchen Dujardin-Baumetz und Hirne (3) die Priorität.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

S. P. Sharples (4) bespricht die *Conservirung von Nahrungsmitteln*. Er erwähnt den Wortlaut des im Jahre 1810 dem Peter Durand in England verliehenen Patentes, nachdem Nahrungsmittel durch Erhitzen in dicht geschlossenen Gefäfsen conservirt werden sollen und deutet an, wie sich diese Methode im Laufe der Zeit verbesserte.

Ch. Tellier (5) macht jetzt nähere Mittheilungen über Seine *Eismaschine* (6) *und deren Verwendbarkeit zum Conserviren*

(1) Dingl. pol. J. **214**, 86. — (2) Compt. rend. **78**, 129; dieser Bericht S. 892. — (3) Compt. rend. **78**, 501. — (4) J. of App. Chem., August 1873; Dingl. pol. J. **211**, 142. — (5) Ann. chim. phys. [5] **2**, 502. — (6) Jahresber. f. 1872, 971.

von Fleisch. Zur Erzeugung der niederen Temperaturen benutzt Tellier Methyläther. Dieser wird fabrikmäfsig gewonnen durch Erwärmen eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und möglichst entwässertem absolutem Holzgeist. Der Schwefelsäure setzt man so viel Holzgeist zu, dafs das Gemisch ein spec. Gewicht von 34° B. besitzt. Es wird sodann auf 125 bis 128° C. erwärmt, bis es das spec. Gew. 45° B. erlangt hat. Man kann dann durch Zusatz von Methylalkohol wieder das spec. Gewicht auf 34° B. erniedrigen und aufs Neue erwärmen. Der Dampf von Methyläther wird durch abgekühlte Röhren, durch eine Lösung von Pottasche, schliefslich durch Chlorcalcium geleitet und so von Alkohol, Kohlensäure, schwefliger Säure und Wasser befreit. Der reine Dampf endlich wird durch eine Pumpe verdichtet in eisernen Gefäfsen, die auf 30 atm Druck geprüft werden. Tellier vervollständigte die Beobachtungen von Regnault über die physikalischen Eigenschaften des Methyläthers. Ein nicht absolut wasserfreies Product der Fabrikation besafs den Siedepunkt — 28° C. Der Druck des Dampfes beträgt bei 41° 7·6 atm, bei 44° 8·2 atm, bei 47° 8·75 atm, bei 63° 14·5 atm, bei 72° 17·5 atm. — Aus einem eisernen Reservoir läfst nun Tellier zur Erzeugung von niederen Temperaturen den Aether ausfliefsen in das Gefäfs, dessen Umgebung abgekühlt werden soll. Der Aether verdampft, entzieht dazu den abzukühlenden Gegenständen Wärme. Der Dampf wird durch eine Compressionspumpe und Wasserkühlung wieder verdichtet, tritt aufs Neue in den Abkühlungsraum und wiederholt diesen Kreislauf beliebig oft. In den direct mit einander verbundenen Theilen der Maschine, dem Raume, in welchem der Aether verdampft und dem, in welchem der Dampf verdichtet wird, herrscht natürlich ein sehr verschieden starker Druck. Es ist, um das zu ermöglichen, ein Zwischenapparat eingeschoben, der portionenweise den verdichteten Aether in den Abkühlungsraum treten läfst. In der Originalabhandlung sind Zeichnungen benutzt, um die Anwendung der Eismaschine zur Erzeugung von Eisplatten, zur Abkühlung von Flüssigkeiten und zur Abkühlung von Luft zu verdeutlichen. — Eine Commission der „Académie des sciences“

stellte Versuche an um die Brauchbarkeit dieser Maschine zur Conservirung von Fleisch zu prüfen. Dem Berichte von Bouley (1) seien folgende Notizen entnommen. Tellier hatte Seine Maschine so disponirt, dafs durch dieselbe ein trockener Luftstrom von etwa 0° C. erzeugt wurde. Durch die Verdampfung von Methyläther kühlte Er direct eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium ab, die sich in einem Gefäfse mit vielen parallelen Wänden befand. Abwechselnd waren die von den Wänden eingeschlossenen Kästen mit der abgekühlten Lösung gefüllt, die dazwischen liegenden Kästen waren leer und für den Luftstrom bestimmt. Die Luft wurde bei der Bewegung an den auf —8 bis —10° C. abgekühlten Blechwänden auf etwa 0° abgekühlt. Der Wasserdampf schlug sich dabei auf den Gefäfswänden als Reif nieder, konnte auch noch vollständig beseitigt werden durch Chlorcalcium. Die abgekühlte Luft trat in den Raum, in welchem das Fleisch aufgespeichert lag, kehrte von hier zur Eismaschine zurück, trat wieder abgekühlt ein und blieb in dieser Bewegung. Die Temperatur der Luft schwankte zwischen +3 und —2° C., einmal stieg sie sogar auf +8° ohne eine Störung der Versuche zu bewirken. Es zeigte sich nun, dafs der so erzeugte Strom von kalter trockener Luft vorzüglich geeignet war zur Conservirung von Fleisch. Das Fleisch verliert in dem Apparate einen Theil seines Wassergehaltes. In den ersten dreifsig Tagen nahm das Gewicht des Fleisches um 10 Proc., in den zweiten dreifsig Tagen um weitere 5 Proc. ab, nachher war die Gewichtsabnahme nur noch sehr unbedeutend. Durch das Austrocknen verändert sich die Farbe des Fleisches oberflächlich, es wird etwas dunkler; aber die Entfernung einer ganz dünnen Fleischschicht genügt, um den Rest in der Farbe des frischen Fleisches erscheinen zu lassen. Der Geschmack des Fleisches und des Fettes wird in keiner Weise durch diese Behandlung alterirt. Das Fleisch wird zarter, erlangt nach längerem Aufenthalt in dem kalten Raume sogar eine etwas fettige Con-

(1) Ann. chim. phys. [5] **3**, 515.

sistenz. Es ist zur Abkühlung gröfserer Fleischmssen, z. B. eines Ochsenviertels, welches eine 18 cm dicke Fleischschicht auf den Knochen besafs, eine längere Zeit nothwendig. 3 Tage erforderte die Abkühlung dieses Stückes von 36° auf 0°. Indessen war während dieser drei Tage doch absolut keine Veränderung an dem Fleische zu beobachten. Hat das Fleisch längere Zeit in dem abgekühlten Raume gelegen, so kann es nachher an die Luft gebracht werden ohne zu faulen. Fleisch, welches vom 3. Januar bis zum 4. April in der Kälte gewesen war, hielt sich nachher an der Luft hängend bis zum Juli, ohne eine andere Veränderung zu erleiden als weiteren Wasserverlust. Bei den Versuchen war der Apparat ohne Unterbrechung vom 29. November 1873 bis zum 7. Juli 1874 in Thätigkeit, fast 9 Monate hindurch wurde die Temperatur nahezu constant auf 0° erhalten und das eingeschlossene Fleisch (Metzgerfleisch, Geflügel, Wildpret und Muscheln) gut conservirt.

J. Nefsler (1) spricht über das *Räuchern der Fleischwaaren.* Es ist nothwendig, den Rauch nicht zu heifs anzuwenden und dafür zu sorgen, dafs die Fleischwaaren nicht zeitweilig von aus Wasserdämpfen verdichteten Tropfen feucht werden. Durch Umhüllung der gesalzenen Fleischmassen mit Sägespänen vor dem Räuchern schützt man dieselben vor der Entstehung einer zu dicken, durch den Rauch unbrauchbar gewordenen Schicht. Das Hauptziel beim Räuchern ist das langsame Austrocknen des Fleisches. Geräuchertes Fleisch mufs daher auch trocken aufbewahrt werden. In luftigen Zimmern von möglichst gleichmäfsiger Temperatur geschieht die Aufbewahrung am zweckmäfsigsten. Nefsler giebt die Einrichtung einer einfachen Rauchkammer an, die zum Räuchern und Aufbewahren von Fleischwaaren sich bewährt hat.

Thomas Robertson Ogilvie (2) führte eine sehr umfangreiche Arbeit aus, um die Zusammensetzung des von New-Seeland nach England eingeführten *conservirten Fleisches*

(1) Dingl. pol. J. **212**, 247. — (2) Chem. News **29**, 180, 255; **30**, 50.

mit der von frischem englischem Fleisch zu vergleichen. Auch die Zusammensetzung der Gallerte, mit der das conservirte Fleisch umhüllt war, wurde mit der von Liebig's Fleischextract verglichen. Auf die Einzelheiten der mitgetheilten Tabellen ist um so weniger hier der Ort einzugehen, als S. W. Moore (1) in mehreren Abhandlungen zeigt, dafs Ogilvie's Arbeit nicht ohne Fehler ist.

Ad. Ott (2) macht Mittheilungen über das *Fleischextract auf der Wiener Ausstellung* 1873. Oben an unter allen Producenten dieses Präparates steht die „Liebig Extract of meat Company" in Fray Bentos. Während 1867 von dieser Firma 145746 kg Extract aus 40000 Stück Vieh hergestellt wurden, fabricirte dieselbe 1872 aus 150000 Stück Vieh 456236 kg Extract. Aufserdem bringt diese Fabrik 15 bis 20 Schiffsladungen gesalzenen und getrockneten Fleisches, Knochenschrot, Knochenmehl, Fleischmehl in den Handel. — Neben dieser Fabrik ist die von Buschenthal in Montevideo (jetzige Besitzer Lucas Herrera y Obes y Comp.) zu nennen. Diese Fabrik liegt mitten in grofsen Waldungen, hat also reichlich Brennmaterial zur Verfügung. Es werden dort täglich 200 Rinder auf Extract verarbeitet, welches nur 13·93 Proc. Wasser und 63·65 Proc. in Alkohol lösliches Extract enthält. — Die Meat Extract Company in San Antonio (Texas) liefert ein gutes Extract, dessen Zusammensetzung nach J. Ringl folgende ist : Wasser 16 bis 21 Proc., Asche 18 bis 22 Proc., in Alkohol löslich 56 bis 66 Proc. R. Fresenius fand in demselben : Wasser 19·68 Proc., Asche 21·08, in Alkohol löslich 59·76, in Aether lösliches Fett 0·16, Gesammtstickstoff 7·152, Stickstoff in dem in Alkohol löslichen Theil 6·253, Phosphorsäure der Asche 7·05 Proc., Chlor 1·86. — Aus den englischen Colonien hatten C. M. Bagot von Adelaide (Australien) und Robertson Brothers von Baffle Creek in Queensland Extract geliefert.

(1) Chem. News **29**, 205; **30**, 63. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 146.

P. Wagner (1) untersuchte eine Reihe von *Fleischextracten*, welche in Wien ausgestellt waren und erhielt folgende Resultate :

	Amerikanisches Extract			Australisches Extract	
	Frey Bentos (Liebig)	Montevideo (Buschenthal)	S. Antonio	Baffle-Creek, Queensland	Adelaide
Wasser bei 110° entweichend	20·9 Proc.	18·0	18·9	19·3	20·0
Asche	21·50 „	17·42	18·00	21·36	11·81
Organische Substanz .	57·60 „	64·58	63·10	59·34	66·19
Gesammttrockensubstanz	79·10 „	82·0	81·1	80·7	78·0
Von der Trockensubstanz in 80 procent. Alkohol löslich	58·41 „	59·07	60·19	58·19	34·60
Von der Trockensubstanz in 80 procent. Alkohol unlöslich	20·69 „	22·93	20·91	22·51	43·40
In kaltem Wasser schwer löslich	—	—	—	—	8·04

Von allen Extracten war das von Adelaide am festesten, es löste sich aber in Wasser nicht ganz, gab eine trübe Lösung. Nach Wagner's Ansicht sind die Extracte von Frey-Bentos und von Queensland die besten, darauf folgen die von Montevideo und San Antonio, welche beide unter sich gleichwerthig, etwas geringer als die in erster Linie, aber vorzüglicher als das Extract von Adelaide sind.

S. Darby (2) weist auf die grofse Bedeutung von *Leube-Rosenthal's Fleischextract* (3) hin. In demselben sind sämmtliche Bestandtheile des Fleisches enthalten, das Präparat hat denselben Nährwerth wie das Fleisch, ist deshalb dem gewöhnlichen Fleischextract vorzuziehen.

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 181. — (3) Jahresber. f. 1873, 1054.

Ad. Ott (1) berichtet über die Ausstellung von *condensirter Milch* in Wien im Jahre 1873. Martin de Lignac hat 1847 die Milchcondensation erfunden, Sein Verfahren wurde in den von Moore gegründeten Fabriken in Staffordshire und Middlesex benutzt. Gail Borden gebührt das Verdienst die Anwendung des Vacuums eingeführt zu haben bei der Condensirung der Milch. Am ausgedehntesten wird das Product erzeugt von der Anglo-Swiss Condensed Milk Company, welche in Cham, in Gossau, in Freiburg und in Chippenham (England) Fabriken betreibt. In Cham allein wird aus der Milch von 1500 bis 2000 Kühen täglich die Anzahl von 10000 Büchsen (à 1 Pfd.) gefüllt. — Die Gesellschaft Alpina hat in Luxburg 1870 eine Fabrik gegründet, deren Product E. Kopp untersuchte. Das spec. Gewicht der condensirten Milch war 1·275 bis 1·271. Beim Erwärmen bei Luftzutritt färbte sich die gelblich weifse Masse braun, ein Zeichen, dafs das Vacuum bei der Fabrikation richtig benutzt wurde. Mit Wasser gemischt lieferte die condensirte Milch eine vorzügliche, etwas süfse Milch, welche Rahm abschied, nach einiger Zeit sauer wurde u. s. w. Das Präparat enthielt : Wasser 29·09 Proc., Butter 15·01, Eiweifskörper 12·46, Milchzucker 15·12, Rohrzucker 26·30, Salze 1·94.— In England wird condensirte Milch in der Fabrik der Aylesbury Company in London geliefert und zwar in der Menge von 12000 bis 15000 Büchsen (à 1 Pfd.) pro Tag. — Die deutsch-schweizerische Milchextractfabrik in Kempten und Vevey, 1868 gegründet, condensirte 1872 200000 l Milch. — In Innsbruck wendet J. Gfall eine eigenthümliche Methode der Condensation an. Die auf 65 bis 70° C. erwärmte Milch wird wiederholt aus einem Kessel herausgepumpt, um durch eine mit feinen Oeffnungen versehene Brause wieder durch die Luft in den Kessel zurückzukehren. — In Nord-Amerika verdampft man Milch ohne Zusatz von Zucker. Das Product ist nicht lange haltbar, nach etwa 8 bis 10 Tagen wird sie unbrauchbar.

(1) Dingl. pol. J. **211**, 150.

Dieses billigere Präparat wird aber viel angewandt, Familien versehen sich für je eine Woche mit dem nöthigen Quantum desselben.

P. Wagner (1) analysirte eine Reihe von Proben von *condensirter Milch* mit folgendem Resultat :

	Wasser	Trockensubstanz bei 115° C.	Asche	Organische Bestandtheile	Eiweifs	Fett	Zucker
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Anglo Swiss condensed Milk Co. Cham (Canton Zug) . . .	27·80	72·20	2·25	69·95	8·00	9·26	52·69
Fabrique Allemande - Suisse d'extrait de lait à Vevey (Suisse) à Kempten (Bavière)	23·40	76·60	2·03	74·57	10·00	13·83	50·74
Swiss condensed Milk Co. Luxburg (Canton Thurgau)	24·70	75·30	2·17	73·13	8·81	12·45	51·87
The English condensed Milk Co. London	28·80	71·20	2·19	69·01	9·00	10·00	50·01

Wagner macht darauf aufmerksam, dafs in condensirter Milch die kleinen Milchkügelchen unverändert geblieben sind, dafs aber die grofsen Milchkügelchen sich häufig zu Massen vereinigt haben, die etwa noch einmal so grofs sind, als die normalen grofsen Milchkügelchen. Die Folge davon ist, dafs die mit Wasser verdünnte condensirte Milch sehr rasch eine Rahmschicht aufwirft.

F. A. Kehrer (2) empfiehlt als *erste Kindernahrung* nächst der Frauenmilch am meisten das Nestlé'sche (3) Kindermehl. Derselbe hebt hervor, dafs das *Caseïn* der Frauenmilch chemisch verschieden ist von dem Caseïn der Kuhmilch und dafs ferner die Stuten- und Eselinnenmilch sich in Bezug auf Coagulirbarkeit

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstandt 1874. — (2) Samml. klin. Vorträge von R. Volkmann 1874, Nr. 70, S. 509 bis 532. — (3) Ueber die Ernährung der Kinder von H. Nestlé; Vevey 1869. Nestlé führt durch überhitzten Wasserdampf bei 100 atm die Weizenstärke in Dextrin und Zucker über, setzt Nährsalze und Milch zu und bereitet so ein feines gelbliches Pulver von süfslichem Geschmack.

durch Reagentien fast in allen Beziehungen wie Frauenmilch verhalten, die Ziegen- und Schafmilch aber wie Kuhmilch.

A. Schischkoff (1) berichtet über einige Versuche in Betreff der *Emulsion von Butter*. Durch längeres Schütteln von Butter mit erwärmter Milch erhielt Er eine Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften vollständig guter frischer Milch glich. Diese Milch setzte beim Stehen eine Rahmschicht ab, welche wieder Butter lieferte u. s. w. Die Butterkügelchen behalten in der frischen Milch ihre flüssige Form längere Zeit, auch bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur. Das Schlagen der Milch, andauernd niedere Temperatur und das Sauerwerden derselben bewirken die Erstarrung des Fettes.

Im Monit. scientif. (2) wird ein Aufsatz kurz mitgetheilt, der im Scientific American erschienen ist und die *Amerikanische Butterfabrikation* behandelt. Es wird in dieser Abhandlung besprochen, wie man künstlich Butter aus Fett herstellt. Es wird erwähnt, dafs H. W. Bradley am 3. Januar 1871 das erste Patent in diesem Gebiete der Technik sich erwarb, dafs ihm am 21. November 1871 La Perouse folgte, dafs sodann A. Paraf 1873 eine Methode sich patentiren liefs, welche der von Mège (3) sehr ähnlich ist. Es ist nicht nothwendig näher auf die Schilderung einzugehen, da alle Verfahrungsweisen unvollkommener sind als die schon früher beschriebene von Mège-Mourièz. — Sodann wird angegeben, in welcher Weise die Magermilch auf Butter verarbeitet wird. Man benutzt Centrifugalapparate, bei deren Betrieb die Butterkügelchen von porösen als Filter benutzten Steinen zurückgehalten werden, während die Molken austreten. — Gereinigt wird selbst ranzig gewordene Butter durch Waschen und Schlagen mit frischer Milch so wie mit der Lösung von verschiedenen Chemikalien bei bestimmter Temperatur. — Endlich zum *Färben der Butter* wird Orlean, Curcuma, Safran in Anwendung gebracht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486 (Corresp.). — (2) Monit. scientif. [3] 4, 736. — (3) Jahresber. f. 1872, 1018.

Z. B. nahmen Bogard, Cramer und Levis ein Patent auf folgende Mischung : 150 g Orlean, 180 g Curcuma, 30 g Safran, Specköl (huile de lard) 500 g und 5 Pfund Butter. Dieses Gemisch reicht aus, um 5000 Pfund Butter zu färben.

J. Campbell Brown (1) untersuchte ein unter dem Namen *Butterine* von New-York nach England eingeführtes Präparat. Dasselbe enthält 11·25 bis 8·5 Proc. Wasser, 1·03 bis 5·5 Proc. Salz, 0·57 bis 0·6 Proc. Käse, 87·15 bis 85·4 Proc. Fett. Diese Mischung ist durch einen organischen, bei 212° F. flüchtigen gelben Körper gefärbt. Das Gemisch enthält Oleïn, Palmitin, Spuren von Stearin und nur 5 oder 6 Proc. Butterfett. Die gesättigte ätherische Lösung dieses Präparates läfst erst Fettabscheidung eintreten, wenn mehr als die Hälfte des Aethers verdampft ist. Die erste Krystallisation, die dann anschiefst, schmilzt bei 108° F., die zweite bei 88° F. Unter dem Mikroskop, namentlich im polarisirten Lichte, erkennt man, wie das Ganze aus einem Gewirr von Krystallen besteht.

F. Bondel (2) bespricht die Fabrikation von *Kunstbutter* nach einem von Mège-Mourièz (3) erstatteten Berichte.

S. P. Sharples (4) schildert eine von Wilson erfundene, von B. F. Shaw verbesserte Methode, um aus den bei dem Rohtalgschmelzen zurückbleibenden Grieben das Fett zu gewinnen. Das Gemisch von geschmolzenem Talg, Grieben und wässeriger Brühe wird mit Kalksuperphosphat versetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Fett scheidet sich dann in einer oberen Schicht ab, die darunter stehende Brühe giebt beim Verdampfen zur Trockne einen vorzüglichen stickstoffhaltigen Dünger. Directe Versuche, bei denen Sharples möglichst durch Pressen etc. entfettete Grieben mit Superphosphat, etwas Schwefelsäure und Wasser zum Kochen brachte, zeigten ihm, dafs man noch 22 Proc. Fett aus diesen Abfällen gewinnen und

(1) Chem. News **29**, 223. — (2) Am. Chemist **4**, 370; Chem. Centr. 1874, 555. — (3) Jahresber. f. 1872, 1013. — (4) Am. Chemist **4**, 402.

dabei einen Dünger erzeugen kann, der 8·45 bis 13·25 Proc. lösliche Phosphorsäure und 3·17 bis 6·70 Proc. Stickstoff enthält.

K. Birnbaum (1) fand Gelegenheit einige nach verschiedenen Methoden aus Talg hergestellte *Rohfettsäuren* auf ihren *Gehalt an Neutralfett* zu prüfen. Er kam zu dem Resultate, dafs es nach der älteren Methode der Fettzersetzung durch einfaches Erhitzen des Fettes mit Wasserdampf im Autoclaven nicht möglich war, das Fett vollständig zu zersetzen. Nachdem das Fett zwei Mal 7 Stunden lang mit Wasser einem Druck von 14 atm ausgesetzt war, enthielten die Fettsäuren doch noch 13·08 Proc. Neutralfett. Die Zersetzung der Fette bei dieser Methode ist auch keine gleichmäfsige, in den ersten 7 Stunden der obigen Behandlung waren etwa 86 Proc. Fett zersetzt, in den zweiten 7 Stunden nur noch wenig über 1 Proc. — Ein nach der Methode von Bock (2) hergestelltes Fettsäuregemisch erwies sich als vollständig frei von Neutralfett.

E. Schering (3) bespricht die *Darstellung und Eigenschaften des Glycerins.* Ist das Rohglycerin kalkhaltig, so behandelt man es zunächst mit Kohlensäure. Durch überhitzte Wasserdämpfe treibt man die Buttersäure aus und bringt das Glycerin sodann auf Thierkohle zur Entfärbung. Diese verlangt häufig zwei bis drei Wochen; nachher wird die Flüssigkeit im Vacuum concentrirt. Ist das Rohglycerin schwefelsäurehaltig, so mufs es mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gekocht werden. Nur so kann man die Glycerinschwefelsäure zersetzen. Durch Entfärben und Concentriren der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung bekommt man wie oben aus dem kalkhaltigen Rohglycerin das sogenannte Glycerin depuratum album. Dasselbe ist noch nicht rein, es enthält in der Regel noch Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Fettsäuren u. s. w. Zu medicinischen Zwecken wird dieses Glycerin noch einmal destillirt, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Von der gröfsten Wichtigkeit ist dabei

(1) Dingl. pol. J. **214**, 56. — (2) Jahresber. f. 1872, 1013; f. 1873, 1060. — (3) Industrieblätter 1874, 237 in Dingl. pol. J. **213**, 538.

die Temperatur des Dampfes. Ist dieselbe zu niedrig, so geht die Destillation zu langsam, treibt man die Temperatur zu hoch, so wird das Glycerin gefärbt, es werden dann auch leicht Verunreinigungen mitgerissen. Schering bespricht schliefslich die von der deutschen Pharmacopöe vorgeschriebenen Prüfungsmethoden. Dafs Glycerin mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abgedampft sich nicht bräunen soll, ist nur zu verlangen, wenn man feststellt, wie weit das Abdampfen vorgenommen werden soll. Verjagt man durch das Abdampfen alles Wasser, so wird natürlich Verkohlung eintreten. Ein Glycerin, welches eine ammoniakalische Silberlösung nicht zersetzte unter Abscheidung eines Silberspiegels, hat Schering noch nicht erhalten können. Die Vorschrift, dafs Glycerin beim Erwärmen mit Kalilauge und Kupferlösung keine Reduction bewirken soll, hält Schering für berechtigt. Fehling'sche Lösung ist hier zu vermeiden, da deren Weinsäuregehalt stört. Die Grenzen 1·23 bis 1·25 für das spec. Gewicht des Glycerins sind nach Schering zu weit. Eine solche Differenz im spec. Gewicht wird durch eine Differenz im Glyceringehalt von 7 Proc., einen Preisunterschied von 3 bis 4 Thalern pro 50 kg bedingt. Glycerin von 1·25 spec. Gewicht hält Er für zu concentrirt, dasselbe wirkt auf Wunden u. s. w. ätzend.

In dem Pharmaceutical Journal (1) wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die beginnende Fäulnifs oder die Behandlung *der Häute* mit Kalk zum Zweck ihrer *Enthaarung in der Gerberei* jetzt vielfach durch eine Befeuchtung mit einer Lösung von *Schwefelnatrium* ersetzt würde. Häufig, namentlich wenn die Enthaarung rasch bewirkt werden soll, wendet man ein Gemisch von 1 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 3 Th. Kalk an. Die mit dieser Paste bedeckten Häute werden mit feuchten Tüchern umhüllt, um das Austrocknen des Ueberzuges zu verhindern. Nach 15 bis 20 Stunden sind die Haare so lose, dafs sie leicht entfernt werden können. Vorher müssen aber die

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 912.

Häute sorgfältig mit Wasser gewaschen werden, weil die Paste die Haut der Arbeiter stark angreift.

S. Dana Hayes (1) untersuchte zwei der besten amerikanischen *Leim*sorten und fand :

Wasser (bei 100° flüchtig) .	16·70	16·28
Gelatine	79·85	80·42
Calciumcarbonat	1·42	1·33
Calciumsulfat	0·41	0·34
Magnesiumphosphat . . .	0·35	0·31
Alkalisalze	0·17	0·12
Kieselerde, Eisenoxyd u. s. w.	0·09	0·08
Zinkoxyd	1·01	1 12
	100·00	100·00.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Fr. Kick (2) lieferte einen Bericht über *Mehl, Mehlfabrikate*, Maschinen und Apparate der Müllerei und Bäckerei auf der Wiener Weltausstellung 1873. Da der Bericht vorzugsweise mechanische Einrichtungen bespricht, ist ein näheres Eingehen auf denselben hier nicht geboten.

Nach Ad. Ott (3) wird das *im* Horsford'schen *Backpulver gebrauchte Calciumphosphat* in folgender Weise fabricirt. In den Fabriken, welche Beinschwarz herstellen, wird das gebrannte und zerkleinerte Brennproduct gesiebt. Die feineren Körner werden nicht als Beinschwarz benutzt. Der feine Staub dient zur Fabrikation von Superphosphat, die etwas gröberen Körner aber werden weifs gebrannt, dann mit Schwefelsäure erwärmt. Die Lösung wird vom Gyps abfiltrirt, darauf bis zu einem bestimmten spec. Gewicht eingedampft und dann erkalten gelassen. Calciumphosphat krystallisirt aus, welches mit reinem

(1) Am. Chemist 1874, **5**, 127. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 87 u. 167. — (3) Dingl. pol. J. **212**, 438.

Stärkemehl gemischt, getrocknet, endlich gemahlen und gesiebt wird.

P. Wagner und K. Schäfer (1) suchten zu bestimmen, bei welcher Art der Zubereitung von *Kartoffeln* der gröfste Verlust an Nährsalzen dieses Nahrungsmittels zu beobachten sei. Sie kochten geschälte und ungeschälte Kartoffeln in so viel Wasser $^3/_4$ Stunden lang, dafs sie von demselben eben bedeckt waren und dämpften von denselben Kartoffeln Proben, die auf einem Blechsieb über dem siedenden Wasser in dem Kochgefäfs aufgestellt wurden. Folgendes sind die Beobachtungen :

	Asche	Kali	Phosphorsäure
1 kg ungekochte Kartoffeln ungeschält enthielt	7.70 g	4·30 g	1 79 g.
1 kg „ „ geschält „	7·45 „	3·75 „	1·53 „

	Das Absudwasser von 1 kg Kartoffeln enthielt in Grammen :			Demnach haben die Kartoffeln verloren in Procenten ihres ursprünglichen Gehaltes :		
	Asche	Kali	Phosphorsäure	Asche	Kali	Phosphorsäure
1. Ungeschälte Kartoffeln in Wasser gekocht	0·28	0·10	0·02	3·64	2·32	1·12
2. Ungeschälte Kartoffeln gedämpft . .	0·09	0·03	0·005	1·17	0·69	0·03
3. Geschälte Kartoffeln in Wasser gekocht	2·15	1·25	0·35	28·86	33·33	22·87
4. Geschälte Kartoffeln gedämpft . . .	0·55	0·26	0 07	7·38	6·93	4·57

Danach ist der Verlust an Nährsalzen beim Kochen und Dämpfen von ungeschälten Kartoffeln gering. Bei geschälten Kartoffeln sollte man aber entschieden dem Dämpfen den Vorzug vor dem Kochen in Wasser geben.

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Nach Analysen von Dahlen (1) haben die *grünen Gemüse* folgende Zusammensetzung :

	Wasser Procente	100 Th. Trockensubstanz enthalten : Proteïn	Fett	Zucker	Stärke u. stickstofffreie Substanzen	Rohfaser
Spargel	92·0	28·5	3·9	5·9	35·2	19·3
Blumenkohl	90·8	30·8	2·3	13·2	35·7	10·2
Butterkohl	87·0	23·1	4·1	11·3	43·9	9·2
Grünkohl	80·7	14·9	4·0	6·1	58·3	9·4
Rosenkohl	85·0	36·9	3·6	Spur	40·8	9·9
Savoyenkohl	86·5	26·0	5·4	10·0	38·7	10·2
Rothkraut	90·1	18·4	1·9	17·5	41·5	12·9
Spitzkohl	92·9	24·9	3·4	18·8	30·2	14·2
Weiſskraut I	92·5	16·0	1·7	26·7	34·1	14·0
Weiſskraut II	90·8	16·7	1·5	19·9	40·9	13·8.

Ueber *Olivenöl aus Tunis* (2) wird mitgetheilt, daſs namentlich der kalkreiche Boden des Bezirks *Sahil* sich zur Cultur des Oelbaumes eignet. In diesem Bezirke sind fünf Millionen Bäume, die jährlich, wenn die Winter- und Frühjahrregen normal eintreffen, 2 Millionen Metals (40000 Tonnen) Oel liefern. Das Ernten der Oliven geschieht im December und Januar. Die Früchte werden zwischen horizontalen Mahlsteinen zerquetscht, der Brei sodann in Wasser gebracht und das dabei auf die Oberfläche kommende Oel als bestes (Drub-el-ma) verkauft. Durch Pressen erhält man noch ein stark riechendes schlechteres Oel (Masri). Die Preſsrückstände dienen als Kameelfutter. Das Oel geht nach Italien, Frankreich und England. Das Quantum Oel, welches während der letzten fünf Jahre von Tunis ausgeführt wurde, repräsentirte den Werth von 300000 Pfd. Sterl. Der Ertrag könnte noch bedeutend vermehrt werden.

(1) Landwirthschaftliches Jahrbuch III, S. 3; Dingl. pol. J. **214**, 422. — (2) Pharm. J. Trans. 1873, **39**, 204 in Dingl. pol. J. **211**, 239.

J. Misiagiewicz (1) kam durch Versuche über die *Reinigung der Zuckersäfte* zu der Ansicht, dafs eine wiederholte Scheidung und Saturation billiger viele fremden Stoffe aus den Säften entferne, als die gewöhnlich nach einmaliger Saturation vorgenommene Filtration über Knochenkohlen. Eine dreimalige Saturation läfst nach den von Ihm gegebenen Zahlen fast dasselbe Ziel erreichen, wie unmittelbare Filtration nach der ersten Saturation. Er macht noch auf den schon bekannten Umstand aufmerksam, dafs man das Absüfsen der Filter nicht zu weit treiben dürfe, um den Kohlen die aufgenommenen fremden Stoffe nicht wieder zu entziehen.

C. Scheibler (2) spricht über die Benutzung der *Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte.* Nach den Versuchen von Scheibler und Anderen kann es zweckmäfsig sein, schon bei der Gewinnung des Saftes Phosphorsäure zuzusetzen; indessen ist Scheibler der Ansicht, dafs diese Frage erst noch durch Versuche im Grofsen zu entscheiden ist. Sehr vortheilhaft aber ist eine Entkalkung der geschiedenen und saturirten Säfte durch Phosphorsäure. Durch die Saturation wird dem Safte nicht aller Kalk wieder entzogen, die Calciumverbindungen werden durch die Filtration zum Theil beseitigt, der Rest kann aber doch später die Krystallisation des Zuckers erschweren, er wirkt melassebildend. Directe Versuche zeigten Scheibler, dafs aus einer Melasse, welche 0·11 Proc. Kalk enthielt und die zehn Jahre ohne Abscheidung von Krystallen gestanden hatte, 3·53 Proc. Rohzucker (3·47 Proc. reiner Zucker) in Krystallen erhalten werden konnte, nachdem die gröfste Menge von Kalk durch Phosphorsäure gefällt war, natürlich unter der Vorsicht, dafs die Melasse schwach alkalisch blieb. 1 Th. Kalk in der Melasse hält 34·6 Th. Zucker in Lösung, oder vielmehr nach der Fällung von 1 Th. Kalk lassen sich 34·6 Th. Zucker aus der Melasse in Krystallen gewinnen. Die

(1) Aus Kohlrausch's Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1874, 199 in Dingl. pol. J. **214**, 150. — (2) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie im deutschen Reiche 1873, 973; Dingl. pol. J. **211**, 267.

Wirkung der Phosphorsäure besteht nämlich nicht allein in der Beseitigung von Kalk. Die mit dem Kalk verbundenen Säuren treten an die in der Melasse enthaltenen Alkalicarbonate und hindern diese an ihrer melassebildenden Wirkung. Der Niederschlag, welchen Phosphorsäure in Melasse hervorbringt, besteht auch nicht aus reinem dreibasischem Calciumphosphat, die Phosphorsäure ist in ihm an etwas weniger als drei Moleküle Kalk gebunden, der Rest der Phosphorsäure ist neutralisirt durch eine noch näher zu studirende Pflanzenbase. Zusatz von Phosphorsäure läfst also Beseitigung von Kalk, Beseitigung von organischem Nichtzucker und Neutralisation von Alkalicarbonaten erreichen. Ob die Phosphorsäure gleich nach der Saturation, oder nach der Filtration des Dünnsaftes, oder nach der Verdampfung im Robert'schen Apparate, oder nach der Filtration des Dicksaftes zugesetzt werden soll, das ist abhängig von der Natur des Saftes. Stark alkalihaltige Säfte wird man gleich nach der Saturation mit Phosphorsäure versetzen können, Säfte, die zum Sauerwerden neigen, erfordern den Phosphorsäurezusatz in einer späteren Phase der Fabrikation. Die Menge der Phosphorsäure, die man dem Safte zusetzen soll, bestimmt man am einfachsten durch directe Titration des Saftes mit der Phosphorsäurelösung, bis kein Niederschlag durch letztere weiter geliefert wird. — Zur Fällung des Kalks hat man zwei Kästen nöthig, die abwechselnd zum Versetzen des Saftes mit Phosphorsäure und zum Ablagern des Niederschlages benutzt werden. Die geklärte Flüssigkeit kann man direct abheben, den Schlamm treibt man durch eine Filterpresse. Der Schlamm bildet einen vorzüglichen Dünger, kann auch vielleicht noch als Viehfutter benutzt werden und erst nach dem Durchgange durch den Thierkörper als Dünger dienen. — Die Phosphorsäurelösung stellt man sich her durch systematisches Auslaugen von reinem Superphosphat. Der dabei ungelöst bleibende phosphorsäurehaltige Gypsschlamm wird als Dünger verwerthet. Durch Eindampfen der Lauge kann man aus derselben viel Gyps entfernen, durch Zusatz von Schwefelsäure in richtiger Menge kann man der Phosphorsäure schliefslich auch die gröfste

Menge von Kalk entziehen. Ganz schwefelsäurefrei bekommt man die Phosphorsäure durch Digestion derselben mit dreibasischem Baryumphosphat.

P. Lagrange (1) wendet zur *Reinigung von Zuckersäften* Ammoniumphosphat und Baryt (oder Zuckerbaryt) an. Die Säfte werden wie gewöhnlich mit Kalk und Kohlensäure behandelt, dann auf 20° B. concentrirt. Durch Zusatz von Ammoniumphosphat zu der siedenden Flüssigkeit werden die gelösten Kalksalze zersetzt. Ist aller Kalk gefällt, so fügt man Aetzbaryt hinzu, der seinerseits auf die Alkalisalze der Schwefelsäure und organischen Säuren einwirkt und so unter Reinigung des Saftes denselben zugleich dauernd alkalisch macht. Der entstandene Niederschlag wird nach einigem Kochen auf einem Filter gesammelt. — 1000 kg Zucker (88 Proc.) verlangen 800 g krystallisirtes Ammoniumphosphat und 3 kg Aetzbaryt.

Margueritte (2) *reinigt Zuckersäfte durch Kochen mit Säuren*. Der in gewöhnlicher Weise geschiedene und saturirte Saft wird auf 27 bis 30° B. eingedampft, sodann auf je 100 kg Trockensubstanz 0·5 kg Schwefelsäure oder 1·295 kg Salzsäure (1·16 spec. Gew.) zugesetzt und nun bei 50 bis 55° C. im Robert'schen Apparate weiter concentrirt. Man kann auch die Menge der Salzsäure aus dem Aschengehalte des Saftes folgern und wendet dann 21·6 Proc. der Asche an Salzsäure an. Verwendet man keine gröfseren Mengen von Säuren, als oben angegeben, so werden die Mineralsäuren durch die Basen der Salze mit organischen Säuren neutralisirt, eine Inversion ist nicht zu befürchten. Der nach dieser Methode erhaltene Zucker soll reiner im Geschmack sein, die Nachproducte sollen weniger Salze enthalten, die Menge des ersten und zweiten Productes soll um 2 Proc. erhöht, das Verdampfen und Verkochen endlich soll bedeutend erleichtert werden. — E. Feltz (3) prüfte diese

(1) Monit. scientif. [3] **4**, 230; Am. Chemist **4**, 410 u. 451; Bull. soc. chim. [2] **21**, 140; Dingl. pol. J. **212**, 63. — (2) La sucrerie indigène **8**, 71; Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1873, 507; Dingl. pol. J. **211**, 327. — (3) La sucrerie indigène **8**; Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1873, 498; Dingl. pol. J. **211**, 326.

Methode von Margueritte durch Versuche im Laboratorium und in der Fabrik und kam zu dem Resultate, daſs durch die oben angedeutete Anwendung von Mineralsäuren eine Inversion des Zuckers nicht eintritt, daſs die Mineralsäuren in der That organische Säuren frei machen, die zum Theil in den Condensationswässern des Robert'schen Apparates sich finden, daſs es jedoch nur gelingt, etwa die Hälfte der organischen Säuren in dieser Weise zu entfernen.

E. Friedr. Anthon (1) studirte die *absorbirende Wirkung der Knochenkohle auf Gypslösungen.* Er beobachtete, indem Er die Gypslösung über gut ausgewaschene Knochenkohle filtriren lieſs, daſs zuerst eine Zersetzung des Gypses durch die in der Kohle nie fehlenden Ammoniaksalze eintritt, Kalk wird zurückgehalten, Ammoniumsulfat geht in Lösung. Daneben aber wird Gyps als solcher absorbirt, jedoch nur so locker, daſs er nachher durch anhaltendes Waschen mit Wasser wieder ausgezogen werden kann. Anthon lieſs 500 cbcm Gypslösung, welche 16·30 g Gyps enthielten, durch 36·4 g (500 Gran) feingepulverte Knochenkohle filtriren. Dabei wurden 7·19 g Gyps als solcher absorbirt, 4·93 g wurden chemisch zersetzt, 4·18 g gingen unverändert durch. Durch Wasser konnte der Kohle nachher der Gyps bis auf 0·18 g entzogen werden. — Die Knochenkohle ist also nicht geeignet, um Gyps aus wässerigen Lösungen vollständig und in der Weise zu beseitigen, daſs keine anderen Salze für ihn in Lösung gehen.

Rob. Frazer Smith (2) macht Mittheilungen über einen *Gehalt der Knochenkohlen an Schwefeleisen.* Er weist darauf hin, daſs bei höherer Temperatur dargestelltes Schwefeleisen von Essigsäure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, während Salzsäure das Schwefeleisen sofort löst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Gewöhnlich wird als Schwefelmetall in den Knochenkohlen Schwefelcalcium angeführt.

(1) Dingl. pol. J. **213**, 159; Monit. scientif. 1874, 1066. — (2) Chem. News **30**, 171, 202, 217, 233, 240, 261, 293.

Diese Verbindung wird auch nach dem Glühen von Essigsäure leicht zersetzt, kann also nur in den Knochenkohlen vorkommen, die schon mit Essigsäure Schwefelwasserstoff entwickeln. Smith ist der Ansicht, daſs das Schwefeleisen in den Kohlen gebildet wird aus der Wechselwirkung zwischen Schwefelcalcium und Eisenoxyd, eine Reaction, die schon bei Hellrothgluth verlaufen soll. In den Röhren, in denen die Kohlen beim Wiederbeleben geglüht werden, bilden sich häufig Ansätze, die bis zu 96 Proc. Schwefeleisen enthalten. Eine Reihe von Versuchen wurde durchgeführt, um die Entstehung des Schwefeleisens, dessen Wirkung auf die verschiedenen Säfte der Zuckerfabriken zu erklären und die in Zuckerfabriken üblichen analytischen Methoden zu präcisiren. Auf diese Versuche ist hier um so weniger näher einzugehen, als die Abhandlungen von Smith eine groſse Anzahl von Gegenerklärungen hervorriefen. Aus den Bemerkungen von R. Speir (1) und J. Combe Stewart (2) zu Smith's Abhandlungen geht hervor, daſs Speir in Gemeinschaft mit W. Wallace früher als Smith das Vorkommen von Schwefeleisen in Knochenkohlen beobachtete, ja daſs Smith von diesen früheren Beobachtungen durch Speir direct Kenntniſs erhalten hat, ohne daſs jener diesen in seiner Abhandlung erwähnt. Mart. Murphy (3) unterwirft die analytischen Arbeiten von Smith einer scharfen Kritik und spricht die Behauptung aus, daſs Er auch schon vor Wallace Schwefelmetalle als regelmäſsige Bestandtheile der Knochenkohle in Seinen Analysen aufgeführt habe. Nach Murphy liegt auch in Smith's Arbeiten kein Grund, von der bisherigen Annahme von Schwefelcalcium in den Kohlen abzugehen. — Gegenüber allen diesen Bemerkungen sucht Smith sich zu vertheidigen.

A. Gawalovski (4) macht den Vorschlag, *künstliche Thierkohle* herzustellen durch Tränken von nuſsgroſsen Stücken

(1) Chem. News **30**, 205, 226. — (2) Chem. News **30**, 225, 282. — (3) Chem. News **30**, 249, 282. — (4) Dingl. pol. J. **214**, 258.

von Bimsstein mit Blut im Vacuum und nachheriges Glühen dieser Stücke bei Abschlufs der Luft. Er erhielt so ein künstliches Spodium von glänzend schwarzer Farbe, das an der Zunge haftete. Ein rothgelber Rübenzucker-Scheidesaft wurde durch ½stündiges Digeriren mit der Bimssteinkohle fast vollständig entfärbt, die Alkalinität des Saftes aber nahm nicht ab. Gawalovski glaubt, dafs der Salzgehalt der Blutasche hier einwirke und macht darauf aufmerksam, dafs ein Auswaschen dieses künstlichen Spodiums vor dessen Gebrauch nicht zu unterlassen sei.

Melsens (1) ist der Ansicht, dafs ein *Ersatz für Thierkohle* nur zu erhalten sei, indem man Holz mit einer Lösung von Kalkphosphat in Salzsäure tränkt und nachher verkohlt. Schwer ist es ein Präparat zu erhalten, welches genügende Mengen von Mineralsubstanz enthält. Jedenfalls mufs die Kohle vor dem Gebrauche durch gehöriges Waschen von Chlorcalcium befreit werden.

E. J. Maumené (2) beobachtete das *Auftreten von rothen Dämpfen beim Verkochen der Dicksäfte* in Zuckerfabriken. Er suchte die Quelle dieser offenbar von Zersetzung der Nitrate herrührenden Dämpfe festzustellen. Directe Versuche zeigten Ihm, dafs die Nitrate von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium selbst bei sehr weit getriebener Concentration der diese Salze enthaltenden Zuckerlösungen keine solche rothen Dämpfe liefern. Wohl aber that das das Ammoniumnitrat. Eine mit diesem Salz versetzte Zuckerlösung lieferte beim Kochen ein ammoniakhaltiges Destillat. Wird die Temperatur einer solchen mit Ammoniumnitrat versetzten Lösung auf 120 bis 125° C. getrieben, so liefert sie unter starkem Schäumen blausäureartig riechende, aber auch Stickoxyd enthaltende Dämpfe. Um Zuckerverluste aus dieser Quelle zu vermeiden, ist es gut die Behandlung der Säfte mit Kalk möglichst andauernd vorzunehmen, um

(1) Compt. rend. **79**, 375; Chem. News **30**, 165; Bull. soc. chim. [2] **22**, 470; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1540. — (2) Compt. rend. **79**, 663; Dingl. pol. J. **214**, 451.

von vorne herein die Ammoniaksalze zu zerstören, sodann aber auch den Betrieb nie unter Verhältnissen zu unterbrechen, bei denen eine Temperatursteigerung auf 120° eintreten kann.

E. F. Anthon (1) spricht über *Melassebildung*. Er zeigt, dafs Chlorcalcium unter verschiedenen Verhältnissen Zucker aus Lösungen abscheidet, unter anderen Zucker an der Krystallisation hindert, dafs also dieses Salz bald ein negativer, bald ein positiver Melassebildner ist. Er glaubt, dafs ähnliche Verhältnisse für alle neben Zucker in den Säften enthaltenen fremden Stoffe gelten. Nach Ihm kann jeder fremde Stoff zur Bildung von Melasse beitragen, sobald er in einer solchen Menge in den Saft kommt, dafs er diesen zähflüssig macht. Nur in dieser physikalischen Veränderung des Saftes erblickt Anthon die melassebildende Wirkung der verschiedenen Nichtzucker.

Ch. Viollette (2) hatte in einer früheren Arbeit (3) erkannt, dafs der in der Praxis angenommene Coëfficient 0·9, mit dem man die unter Anwendung von Schwefelsäure erzeugte *Asche von Producten der Zuckerfabrikation* multipliciren sollte, um zum wahren Aschengehalte zu kommen, zu hoch sei. Er hat nun eine gröfsere Anzahl von Rohzuckern, Melassen, Rübensäften und Rüben gleichzeitig mit und ohne Schwefelsäure eingeäschert und stellt auf Grund der erhaltenen Zahlen folgende Coëfficienten zur Berechnung der wahren Asche aus der unter Anwendung von Schwefelsäure erhaltenen auf: Für Rohzucker ersten Productes 0·7, für Rüben, Nachproducte, Melassen und Säfte 0·8.

Ch. Mène (4) theilt die Resultate von Analysen von *Malzsorten und der daraus gewonnenen Biere mit*. — Derselbe (5) untersuchte auch eine Reihe von französischen und spanischen *Weinen*, in denen Er den Alkoholgehalt, den Gehalt an Trockensubstanz, an Salzen, an Stickstoff und das spec. Gewicht bestimmte.

(1) Dingl. pol. J. **212**, 414; Monit. scientif. [3] **4**, 1066. — (2) Ann. chim. phys. [5] **2**, 489. — (3) Jahresber. f. 1873, 1074. — (4) Compt. rend. **79**, 65; Chem. Centr. 1874, 520. — (5) Compt. rend. **79**, 186.

Die im vorigen Jahresberichte (1) erwähnte Anleitung von Kubicki zur Nachweisung fremder *Bitterstoffe im Bier*, ist auch ausführlich in den unten angegebenen Zeitschriften (2) veröffentlicht.

Pasteur's (3) Methode der *Bierbrauerei* ist in einem mit Abbildungen unterstützten Aufsatze (4) beschrieben.

Der im letzten Jahresberichte (5) erwähnte Aufsatz von L. Pasteur über Seine neue *Braumethode* ist ausführlich wiedergegeben in Dingler's polyt. Journ. (6).

J. Graham (7) hat in London eine Reihe von Vorträgen gehalten über *„die Chemie in der Bierbrauerei"*, welche ausführlich veröffentlicht wurden.

F. Sestini, G. Del Torre und A. Baldi (8) untersuchten eine gröfsere Reihe (520 Proben) von *italienischen Weinen*, die auf der Wiener Ausstellung waren. Der mittlere Alkoholgehalt der italienischen Weine liegt zwischen 13 und 14 Vol.-Proc., wenige enthalten unter 10 Proc., viele südliche über 16 Proc., einige, z. B. Marsala, 22 Proc. Alkohol. Der Gehalt an freier Säure liegt zwischen 6 und 7 Proc., selbst die sauersten (venetianischen) Weine enthalten nicht 1 Proc. Säure frei. Der Gehalt an Gesammtrückstand ist bei den Weinen im Süden gröfser, als im Norden. Der Aschengehalt beträgt im Durchschnitt 3 bis 4 Proc. Der Zuckergehalt der sicilianischen Weine beträgt 13 bis 20 Proc. Die Weine aus Norditalien dagegen enthalten nur 1 bis 2 Proc. Zucker. Gerbstoff scheint in um so gröfserer Menge vorhanden zu sein, je kleiner der Zuckergehalt ist, im Durchschnitt beträgt der Gehalt an Gerbstoff 1 bis 2 Proc. Der höchste Glyceringehalt ($1^1/_2$ Proc.)

(1) Jahresber. f. 1873, 976. — (2) Monit. scientif. [3] 4, 425; Am. Chemist 5, 166. — (3) Jahresber. f. 1872, 1041; f. 1873, 1077. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 225. — (5) Jahresber. f. 1873, 1077. — (6) Dingl. pol. J. 211, 229; Chem. Centr. 1874, 13. — (7) Monit. scientif. [3] 4, 531, 618, 757, 899, 1104. — (8) Aus Esame comparativo dei vini italiani inviati alla nostra internazionale di Vienna in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1294 (Corresp.).

findet sich in sicilianischen Weinen. Der Gehalt an flüchtigen Säuren ist in den aromatischen Weinen am höchsten, er beträgt etwa $^1/_4$ von der Menge der freien Säuren.

E. Duclaux (1) veröffentlichte die Resultate von umfangreichen *Studien über den Wein.* Zuerst beschäftigte Er sich mit der Bestimmung des Alkoholgehaltes in Weinen und schlägt dazu eine neue Methode vor. Wenn man einem bestimmten Volum Wasser nach und nach immer mehr Alkohol zusetzt, so vermindert sich die Dichtigkeit und die oberflächliche Tension der so erhaltenen Mischungen und in Folge davon vermehrt sich die Anzahl der Tropfen, welche dieselben liefern beim Ausfliefsen durch eine bestimmte Oeffnung (2). Giebt man dieser Oeffnung eine constante Weite, so kann man aus der Anzahl Tropfen, die ein bestimmtes Volum einer Mischung von Alkohol und Wasser beim Ausfliefsen bildet, auf den Alkoholgehalt zurückschliefsen. Diese Art der Alkoholbestimmung giebt namentlich bei sehr kleinem Alkoholgehalt der Flüssigkeit genaue Zahlen, sie ergänzt also die in diesem Falle unsichere Alkoholbestimmung mit dem Aräometer. Duclaux wendet eine Pipette von 5 cbcm Inhalt an und versieht dieselbe mit einer Oeffnung von der Weite, dafs die 5 cbcm Wasser bei 15° C. genau 100 Tropfen bilden. Tabellen, welche den Einflufs des Alkoholgehalts der Flüssigkeit und der Temperatur berücksichtigen, welche hier wiederzugeben indessen der Raum nicht gestattet, ermöglichen die Bestimmung des Alkohols in solchen Gemischen mit grofser Schärfe. Diese Methode ist zur Ermittelung des Alkoholgehalts von Weinen direct anwendbar, die Oberflächentension der Weine ist allein durch den Alkoholgehalt derselben bedingt; die oberflächliche Tension kann etwas beeinflufst sein durch den Gehalt des Weines an Aetherarten. Dieser Einflufs ist aber für die Alkoholbestimmung vollständig zu vernachlässigen. Duclaux hebt in einer Note hervor, dafs Salleron (3) bei

(1) Ann. chim. phys. [5] **2**, 233, 289; **3**, 108; Compt. rend. **78**, 951, 1159 u. 1160; Dingl. pol. J. **212**, 250, 261. — (2) Jahresber. f. 1870, 82. — (3) Compt. rend. **78**, 1147; Dingl. pol. J. **214**, 339.

Seinen Ansprüchen auf die Priorität in Bezug auf obige Alkoholbestimmungsmethode diesen wichtigen Punkt unberücksichtigt gelassen hätte. — Körper von hohem Molekulargewicht und niederer oberflächlicher Tension, wie Essigäther, Butylalkohol, Amylalkohol vermehren, wenn man sie einer Mischung von Wasser und Alkohol zusetzt, die Anzahl der Tropfen in hohem Grade. Schon der Zusatz von 1 Tropfen (0·0012 g) Essigäther zu 10 cbcm Wasser vermehrte bei obigem Apparate die Zahl der Tropfen von 100 auf 104. Diese Verhältnisse haben indefs auf die Alkoholbestimmung im Wein nur Einflufs, wenn man den Wein destillirt und das Destillat mit dem Tropfenzähler untersucht. Hier kann der Gehalt an den fremden flüchtigen Stoffen in der Flüssigkeit so grofs werden, dafs das Tropfenzählen falsche Resultate liefert. — Wenn man Wein destillirt, so kann man durch Prüfung des Destillats mit dem Tropfenzähler feststellen, ob der Wein reich an riechenden fremden Stoffen ist. Ist die Anzahl der Tropfen, die der Wein liefert, in dem obigen Apparate dem Alkoholgehalte entsprechend, so ist die Menge der ätherartigen Riechstoffe klein, ist die Anzahl der Tropfen gröfser, so ist das ein Beweis für die Anwesenheit der fremden Körper. Duclaux suchte diese fremden Substanzen zu isoliren, er filtrirte dazu das Destillat von Weinen durch Kohle und entzog derselben durch Aether die aufgenommenen Fuselsubstanzen. Er erhielt in dieser Weise ölige, zum Theil in Wasser lösliche Flüssigkeiten, die in ihren Eigenschaften mit den höheren Homologen des Alkohols übereinstimmten. — Sodann studirte Duclaux die flüchtigen Säuren des Weines. Es gelang Ihm durch eine besondere Art von fractionirter Destillation, die verschiedenen Säuren, die der Essigsäure homolog sind, zu erkennen. Er fand von flüchtigen Säuren in gesundem Wein in gröfster Menge Essigsäure, daneben aber, etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{16}$ von der Säuremenge, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure. Im Tresterwein ist mehr von diesen flüchtigen Säuren vorhanden als in dem gleich beim Keltern von den Trebern getrennten Wein. Bei bestimmten Krankheiten, so beim Umschlagen des Weines, beim Bitterwerden desselben, wird

eine bedeutendere Menge dieser kohlenstoffreicheren Säuren gebildet. In gesundem Weine beträgt die Menge der flüchtigen Säuren etwa 12·5 Proc. von dem Gesammtsäuregehalt. — Schliefslich untersuchte Duclaux die Natur des rothen Farbstoffes im Wein. Dieser Farbstoff wurde aus der Haut von rothen Traubenbeeren nach dem Waschen derselben mit kohlensäurehaltigem Wasser und Aether, mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde auf ein kleines Volum eingedampft, schliefslich filtrirt und erkalten gelassen. — In ähnlicher Weise wurde der Farbstoff auch isolirt aus der Ablagerung, die junger stark gefärbter Wein beim Stehen am Licht lieferte. So lange der Farbstoff vor der Einwirkung der Luft geschützt ist, bildet er eine durchsichtige Masse von der Farbe und Consistenz des steifen Johannisbeer-Gelée. In Wasser und Weingeist löst er sich mit der Farbe der Flachsblüthen, durch Säure wird die Lösung roth. An der Luft absorbirt der Farbstoff Sauerstoff, wird dadurch in Wasser unlöslich und hinterläfst beim Trocknen einen matten, in Schuppen sich ablösenden Ueberzug. In Alkohol ist auch dieser trockene Farbstoff löslich mit rother Farbe, selbst bei Abwesenheit von Säuren. Säuren scheiden aus der Alkohollösung den Farbstoff ab, mit Wasser versetzt trübt sich die alkoholische Lösung allmählich. Der so abgeschiedene Farbstoff trocknet zu einer muschelig brechenden, metallisch glänzenden Masse ein. Mit einigen Tropfen Kalilauge behandelt nimmt diese Substanz zuerst eine grüne, dann unter Auflösung rothe Farbe an. Auf Zusatz von Säuren wird der Farbstoff wieder niedergeschlagen, ist nun aber wieder löslich geworden in Alkohol. An der Luft aber hält sich die alkalische Lösung des Farbstoffs nicht lange, sie nimmt Sauerstoff auf und die Farbe wird zerstört. — Der Farbstoff der Malve wird durch Wirkung der Luft immer löslicher in Wasser. — Cochenille zeigt ein dem Weinfarbstoff nicht angehöriges Absorptionsspectrum. — Der Farbstoff von Phytolacca wird durch nascirenden Wasserstoff schneller zerstört, als der Farbstoff des Weines.

B. Hoff (1) hat gefunden, dafs *Kaolin* in geschlämmtem Zustande ein vorzügliches *Weinklärmittel* ist. $^{1}/_{2}$ Proc. vom Gewichte des Weines wird von dem Kaolin mit Wein angerührt und dieses Gemisch in den zu klärenden Wein eingetragen. Wenn nothwendig wiederholt man diesen Zusatz; öfteres Aufrühren des Kaolins im Weine befördert seine Wirkung. Kaolin verbindet sich dabei mit den in Suspension befindlichen Proteïnstoffen, reifst diese mit sich nieder. Der Absatz nimmt im Fafs nur einen sehr kleinen Raum ein und ist so dicht abgelagert, dafs der Wein vollständig klar abgezogen werden kann.

P. Wagner (2) bespricht die zum *Schönen von Wein*, zum Klären desselben benutzten Mittel. Die verschiedenen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Substanzen, wie Papierbrei, geschlämmter Thon, Tannin, Hausenblase, Gelatine, Eiweifs, wirken theils nur mechanisch, zum Theil bilden sie mit Bestandtheilen des Weines Niederschläge, die ihrerseits auch wieder mechanisch die Trübung beseitigen. Die Zusammensetzung des Weines macht die richtige Auswahl der Klärmittel nöthig. Tannin kann z. B. nur wirken, wenn der Wein eiweifsartige Stoffe enthält, Gelatine, Hausenblase, Eiweifs nur, wenn der Wein Gerbsäure enthält. Fehlt Tannin und Eiweifs im Wein, so wird man die Klärung nur erreichen durch Zusatz von beiden. Aber auch diese führen nur zum Ziele, wenn der Wein etwa 0·8 Proc. Säure enthält. In der oben angedeuteten Weise mufs natürlich auch die Menge der angewandten Klärmittel ihren Grund finden. Günstige Resultate erzielte Wagner auch in einigen Fällen bei der Anwendung von fein geschlämmtem Kaolin, dessen Benutzbarkeit von B. Hoff zuerst dargethan wurde.

J. M. Merrick (3) empfiehlt das Conserviren des *Weines* nach Pasteur durch mäfsiges Erhitzen (4) und macht darauf aufmerksam, dafs man einem Weine von zu grofsem Säure-

(1) Weinlaube 1874, Nr. 2 in Dingl. pol. J. **212**, 451. — (2) Ber. d. landw. Versuchsstation Darmstadt 1874. — (3) Am. Chemist **4**, 333. — (4) Jahresber. f. 1872, 1044.

gehalt diesen entziehen könne durch Zusatz von neutralem Kaliumtartrat.

J. Macagno (1) suchte festzustellen, ob ein Zusatz von Calciumsulfat zu *Most* auf den Gehalt des letzteren an Weinstein einen Einflufs ausübe. Er trug in eine Lösung von Kaliumditartrat reinen Gyps ein, erwärmte das Gemisch, liefs klären und trennte die klare Lösung von dem Niederschlage. Diese Flüssigkeit wurde nun mit überschüssigem Baryumacetat versetzt. Hatte eine Wirkung des Gypses auf den Weinstein stattgehabt, so konnte die Lösung vor dem Zusatz des Baryumacetats enthalten : Calciumsulfat, Kaliumsulfat, Calciumtartrat, freie Weinsäure, Kaliumbitartrat, welches der Zersetzung entgangen war. Nach Zusatz von Baryumacetat mufste vorhanden sein : Calciumacetat, Kaliumacetat, Calciumtartrat, freie Weinsäure, Baryumtartrat (?), Baryumacetat. Das Calciumtartrat war also unverändert geblieben durch den Zusatz des Baryumacetats. Durch Zusatz von Alkohol konnten nun Calcium- und Baryumtartrat gefällt, diese beiden Salze aber noch von einander getrennt werden durch Behandlung des Alkoholniederschlags mit freier Weinsäure. Das Calciumsalz wird durch dieselbe gelöst, das Baryumtartrat nicht. Oder man konnte die Lösung von beiden Salzen zur Krystallisation eindampfen und die leicht von einander zu unterscheidenden Krystalle der Tartrate von Calcium und Baryum von einander trennen. Es gelang Macagno stets, die Anwesenheit von Calciumtartrat in dem Alkoholniederschlage festzustellen. Man bekommt also aus dem Most durch Zusatz von Calciumsulfat Calciumtartrat, welches zur Fabrikation von Weinsäure in Anwendung gebracht werden kann, dessen Verarbeitung aber gewöhnlich aufserhalb der Thätigkeit der Fabriken von Cremor-tartari liegt.

Hollefreund (2) hat einen neuen *Maischapparat* construirt. In einem dampfkesselartigen cylindrischen Eisenblechbehälter werden Kartoffeln, Mais, Korn u. s. w. durch Dampf

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 195. — (2) Dingl. pol. J. 212, 327.

auf 80 bis 100° R. während 30 bis 80 Min. erhitzt, darauf wird Wasser von etwa 50° in den Cylinder gebracht und nun der Inhalt des Kessels durch ein Rührwerk in einen homogenen Brei verwandelt. Durch eine Luftpumpe und einen Condensator wird darauf durch Verdunstung des Wassers rasch die richtige Zuckerbildungstemperatur erreicht. Sobald der Inhalt des Cylinders auf etwa 50° abgekühlt ist, zieht man in denselben das mit Wasser angerührte Malz ein. Nach der Zuckerbildung kommt die Maische auf das Kühlschiff u. s. w.

C. Stammer (1) beschreibt den von R. Ilges in Breslau construirten *Maischbrennapparat für ununterbrochenen Betrieb.* Ilges ist es danach gelungen einen Apparat zu ersinnen, bei dem der Lauf der Maische vom Maischbehälter bis zum Schlempeablauf ein durchaus gleichmäſsiger ist, ohne je Verstopfungen befürchten zu lassen. Die Zuführung von Dampf ist ebenfalls durchaus constant und ermöglicht die Benutzung des Maschinendampfes. Der Lutter wird getrennt von der Maische ebenfalls ununterbrochen destillirt. Die Rectifactions- und Dephlegmationsvorrichtungen sind so construirt, daſs stets bei möglichst geringem Dampf- und Wasserverbrauch 94procentiger Spiritus erzielt wird. Die Handhabung des Apparats ist sehr einfach, der Preis desselben niedrig. Einige Theile des Apparats schildert Stammer eingehend. So den Maischregulator, der jede Stunde gefüllt wird in kaum einer Minute und dann die Maische langsam in den Destillirapparat eintreten läſst. Das langsame Ablaufen wird nicht durch Stellung eines Hahnes regulirt, der sich leicht verstopfen würde, sondern durch beschränkten Zutritt von Luft in den oberen Theil des sonst dicht geschlossenen, unten durch ein weites Rohr mit dem Destillirraume verbundenen Maischregulators. Die Abtriebsäule besteht aus einem hohlen Cylinder, in welchem durch geeignet angebrachte durchlöcherte Teller die Maische gezwungen wird in Zickzacklinie vorzurücken. Ohne Unterbrechung dringt der Maischstrom durch diese Säule vor

(1) Dingl. pol. J. **211**, 50.

bis zu dem unten angebrachten Schlempehahn, aus dem die Flüssigkeit mit nur 0·012 Proc. Alkohol austritt. Die von der ausfliefsenden Schlempe gelieferten Dämpfe werden in einem Probekühler verdichtet und auf ihren Alkoholgehalt stets geprüft. Der Dampfregulator ist derselbe, den Savalle bei Seinen Destillirapparaten benutzt, nur ist er hier in vielen Beziehungen verbessert. Der Lutter wird in einem besonderen Destillirapparate, der eine verkleinerte Nachahmung der Abtriebsäule darstellt, verarbeitet und zwar eben so continuirlich, wie die Maische. Der Apparat liefert also constant sehr hochgrädigen reinen Spiritus und aufserdem Maischschlempe und Lutterschlempe, die stets frei von Alkohol sind. Auch der Rectificator ist von eigenthümlicher Construction. Den wesentlichen Theil desselben bildet eine grofse Anzahl von Porcellankugeln, auf welche der vom Dephlegmator abfliefsende Lutter regelmäfsig in feiner Vertheilung auftropft und durch deren sich immer gleichbleibende Zwischenräume die alkoholischen Dämpfe zum Dephlegmator aufsteigen. Der ganze Apparat verlangt keine andere Bedienung, als die alle Stunden vorzunehmende Füllung des Maischregulators.

Boussingault (1) bespricht die Unzuverlässigkeit von Guajakharz oder Guajaktinctur zur Beurtheilung von der *Güte des Kirschenwassers.* Schon Bouis hat nachgewiesen, dafs die Bläuung, welche eintritt beim Versetzen von Kirschenwasser mit Guajaklösung, bedingt ist durch einen Gehalt des Kirschenwassers an Kupfer. Diese Angabe von Bouis wird unterstützt durch Beobachtungen in der Technik, wo nur das Kirschenwasser die Guajakreaction zeigt, welches aus primitiven Destillirapparaten über freiem Feuer abgetrieben wurde. Boussingault beobachtete, dafs eine alkoholische Lösung von Kupferacetat, welche nur zwei Zehntausendstel des Salzes in 50-proc. Alkohol enthielt, auf Zusatz von Guajaktinctur erst nach einigen Minuten blau wird. Dieselbe Erscheinung trat ein, als die Lö-

(1) Monit. scientif. [3] 4, 1186.

sung mit Bittermandelöl, Pfeffermünzöl, Citronenöl versetzt war. Terpentinöl beschleunigte die Blaufärbung bedeutend. Bergamotöl und ein wässeriger Auszug von Kirchlorbeerblättern bewirkten eine momentane tiefe Bläuung des Gemisches. — In einem Kirschenwasser, welches 0·1 g Blausäure im Liter enthielt, fand Boussingault 0·314 g Kupferacetat. Er berechnet, dafs bei dem Genufs von 20 ccm Kirschenwasser 0·002 g Blausäure und 0·002 g Kupfer (0·0063 g Acetat) dem Körper zugeführt werden. Eine Lösung von 0·25 g Kupferacetat in 1 l Wasser besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack. Löst man dieselbe Menge des Kupfersalzes in demselben Volum 55-grädigem Alkohol, so ist der metallische Geschmack nicht zu bemerken. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Ammoniak noch deutliche Blaufärbung, die alkoholische Lösung nicht. Mit Ferrocyankalium war aber auch hier das Kupfer leicht zu erkennen. Boussingault ist der Ansicht, dafs von Seiten der Sanitätspolizei das Kirschenwasser verboten werden sollte, welches mit Guajaktinctur sich blau färbt.

P. Pfund (1) theilt Seine Erfahrungen über *Schnellessigfabrikation* mit. Er ist der Ansicht, dafs die sogenannte Essiggährung ein reiner Oxydationsprocefs ist, dafs die Entwickelung von Mycoderma aceti, von Essigaalen, Essigfliegen und ihren Maden nur da eintritt, wo eine Oxydation des Essigs stattfindet, dafs das Auftreten dieser pflanzlichen und thierischen Organismen ein Zeichen von schlechtem Verlauf der Essigbildung bietet. Sehr wichtig ist der vor dem Betrieb der Essigbilder zur Anfeuchtung des Füllmaterials dienende „Ansäurungsessig.“ Der Gang der Oxydation von Weingeist mufs so geleitet werden, dafs die Füllung der Essigständer stets in gleicher Weise mit diesem Essig imprägnirt bleibt. Die verschiedenen Füllmaterialien verlangen sehr verschiedene Mengen von Ansäurungsessig. Ein Bildér von 1 m Weite und 2 m Höhe, der mit gewöhnlichen Buchenspänen beschickt ist, verlangt 300 bis 350 Liter Essig,

(1) Dingl. pol. J. **211**, 280 u. 367; Monit. scientif. [3] **4**, 515.

bei Anwendung gerollter, einfach in das Fafs geschütteter Späne 350 bis 400 l, wenn die Späne sorgfältig neben einander aufgestellt sind 500 bis 600 l, Lindenholzkohle verschluckt 800 bis 1200 l, Strohfüllung 40 bis 60 l. Der Ansäurungsessig mufs dieselbe Concentration haben, wie das Fabrikat, das man in dem Bilder erzeugen will. Wenn jeder Bilder für sich betrieben wird, mufs das Essiggut so aufgegossen werden, dafs unten stets fertiger Essig abtropft, nie darf eine directe Beeinflussung des Fabrikats durch das gleichzeitig aufgegossene Essiggut eintreten. Das Essiggut mufs zuerst so aufgegossen werden, dafs es den Ansäurungsessig aus den oberen Schichten verdrängt, unten fliefst Essig ab. Dieser erste Ablauf dient als zweiter Aufgufs, man führt den oberen Schichten dadurch wieder Ansäurungsessig zu, dieser verdrängt das nun schon theilweise oxydirte Essiggut, unten fliefst wieder Ansäurungsessig ab. Dieser wird wieder als dritter Aufgufs angewandt, dann wird das nun vollständig in Essig verwandelte Gut abfliefsen; der ganze Apparat ist jetzt wieder mit Essig angefüllt, kann neue Quantitäten von Essiggut aufnehmen. Wenn mehrere Bilder mit einander verbunden sind, darf man nie das Essiggut stets auf den ersten, den Ablauf auf den zweiten bringen u. s. w.; auch hier ist so zu arbeiten, dafs alle Ständer stets gleichmäfsig mit Ansäurungsessig beschickt bleiben. — Grofse Bilder von 4·3 m Höhe und 2 m Weite liefern relativ weniger Essig, als Bilder von 2 m Höhe und 1 m Weite. Grofse Bilder sind in ihrer Temperatur schwer zu leiten. Kleine Bilder von nur 0·8 m Höhe liefern sehr gute Resultate, wenn sie sehr sorgfältig gefüllt und betrieben werden. — Zur Füllung der Ständer benutzt man am zweckmäfsigsten gerollte und sorgfältig neben einander gestellte Buchenholzspäne. Holzkohle absorbirt zu viel Essig und läfst den in ihr Inneres gedrungenen Essig nicht zur Wirkung kommen. Stroh absorbirt zu wenig Essig, so dafs Bilder mit Strohfüllung ungemein sorgfältige Beschickung mit kleinen Mengen Essiggut verlangen. — Die Bildung von Essigsäure ist um so langsamer, je reicher das Essiggut an Alkohol ist und je reicher das Essiggut an Essigsäure wird. Ein Bilder, der

300 l 6-proc. Essig liefert, erzeugt nur 30 l 9-proc., 15 l 12-procentigen. Sobald die Füllung 12 Proc. Essigsäure enthält, ist die Oxydation = 0. Am vortheilhaftesten arbeitet man auf Essig mit 6 bis 7 Proc. Essigsäure. Zusatz von Essigsäure zu dem Essiggut ist zweckmäſsig, weil dadurch die chemische Action im Bilder verlangsamt, ein Verlust an Alkohol durch Verdampfung vermieden wird. — Die Oxydation des Alkohols beginnt bei etwa 4° R., bei steigender Temperatur nimmt die Intensität der Oxydation zu, bei 38° R. ist etwa ihr Maximum. Temperaturen von 26 bis 28° R. sollten aber nicht überschritten werden, weil sonst Alkoholverluste kaum zu vermeiden sind. Kleinere Apparate haben im Innern eine Temperatur, die etwa 7° R. über der der äuſseren Luft liegt, gröſsere Apparate sind von der Lufttemperatur weniger abhängig. — Gute Ventilation, Zuführung von reiner Luft ist stets nöthig. — Ein Essigbilder arbeitet nur dann mit dem gröſsten Vortheil, wenn er auf seine ganze Leistungsfähigkeit, aber auch nur auf diese in Anspruch genommen wird, d. h. wenn der Betrieb so regulirt wird, daſs der Moment, in welchem das Essiggut den Bilder verläſst, mit dem zusammenfällt, in welchem aller Alkohol in Essig verwandelt ist. Beschickt man einen Bilder zu schwach, so wird Essigsäure oxydirt zu Kohlensäure und Wasser. Durch Einführung einer gröſseren Menge von Alkohol oder eines schwierig oxydirenden Gemisches kann man diesem Fehler entgegenwirken. Wird der Bilder mit Essiggut übermäſsig beladen, so sinkt die Temperatur, die Oxydation hört auf Essigsäure zu liefern, Aldehyd tritt in groſsen Mengen auf. Aussetzen des Aufgieſsens, Ruhenlassen des Bilders, Heizung des gut ventilirten Locales, im Nothfalle auch Zusatz von Honig, Syrup, Malzabsud, Bier zum Essiggut, beseitigen diesen fehlerhaften Betrieb. Beobachtung des Thermometers giebt bei diesen corrigirenden Arbeiten in der Regel die besten Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Wiederkehr der richtigen Oxydation. — Als Anhang zu Seinem Aufsatze liefert Pfund eine genaue Beschreibung der unter Seiner Leitung stehenden Essigfabrik von Elb und Pfund in Blasewitz bei Dresden.

E. Dollfus (1) lieferte eine eingehende Schilderung der Fabrikation, Verwendung und Prüfung von *Holzgeist*. Die Abhandlung enthält das allgemein Bekannte ziemlich vollständig.

Die Industrieblätter (1870, 90) (2) bringen Resultate von Untersuchungen des als *Feigenkaffee* in den Handel gebrachten Kaffeesurrogats. Dasselbe ist eine grobpulverige, braune, von gelben Partikeln durchsprengte Masse, die sich durch Druck mit den Fingern zusammenballen läſst, schwach klebrig ist und einen angenehm süſslich-bitteren, caramelartigen Geschmack und aromatischen Geruch besitzt. Ein Präparat aus Berlin (E. Weber) schien aus besseren, süſseren Feigen hergestellt zu sein, als eine aus Oesterreich bezogene Probe. Schädliche fremde Substanzen wurden in keinem Feigenkaffee gefunden.

R. Franz (3) bespricht die modernen *Kaffeefälschungen*. Da vielfach durch Anwendung nicht immer ganz giftfreier Farben dem Kaffee ein gutes Aeuſsere gegeben wird, schlägt Franz vor, allen rohen Kaffee mit heiſsem Wasser zu waschen, dann zu trocknen und nun erst zu rösten. — Ob gemahlen in den Handel gebrachter gebrannter Kaffee Cichorien enthält, erkennt man an der braunen Farbe des mit kaltem Wasser hergestellten Auszuges. — Den Gebrauch von sogenanntem „deutschem Kaffee“, der aus Cichorien und ähnlichen Wurzeln bereitet, vielfach aber in hohem Grade verfälscht ist, kann Franz nicht empfehlen, Er meint, einem solchem Präparate sei einfach geröstetes Getreide vorzuziehen.

Heizung und Beleuchtung.

A. F. Hargreaves (4) studirte die *Selbstentzündung von Holzkohlen*. Kohlen, die einen Tag nach ihrer Darstellung aus

(1) Deutsche Industrieztg. 1874, Nr. 11 u. 12 in Dingl. pol. J. **214**, 62. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 439. — (3) Aus Pol. Notizbl. 1874, 43 in Dingl. pol. J. **212**, 172. — (4) Chem. Soc. J. [2] **12**, 420; Deutsch. ch. Ges. Ber.

der Retorte genommen und pulverisirt der Luft ausgesetzt werden, nehmen etwa 36 Stunden lang Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft auf. Nur drei Tage nach der Darstellung der Kohlen kann dabei die Temperatur sich so steigern, dafs Entzündung eintritt; ältere Kohlen erhitzen sich nicht so stark beim Lagern an der Luft, Stückkohlen weniger, als Kohlenpulver. Das in 36 Stunden von Kohle absorbirte Maximum an Sauerstoff ist 2·16 Proc., das in etwa drei Tagen absorbirte Maximum an Feuchtigkeit beträgt 6·9 Proc. vom Gewichte der Kohle.

H. Wurtz (1) untersuchte einen *Lignit* von der Discoinsel an der Westseite von Grönland. Das in trockener Winterluft getrocknete Material enthielt :

Wasser		14·00
Flüchtiges		35·38
Koks	Kohle	41·79
	Asche	8·83
		100·00.

Während des Glühens im geschlossenen Tiegel entwickelte der Lignit eine fahlgelbe, nicht rufsende Flamme von nicht bedeutender Leuchtkraft. Vielleicht wurde die Flamme geschwächt durch den Wasserdampf, der beim Erhitzen auftritt. Schon bei der Temperatur eines Sandbades verliert der Lignit sein Wasser; ob das so getrocknete Material stärker leuchtendes Gas liefere, konnte nicht bestimmt werden aus Mangel an Material. — Beim Erhitzen zieht sich der Lignit stark zusammen, die anthracitartigen Koks sind um 40 Proc. im Volum kleiner, als die ursprüngliche Kohle. Die Koks bilden ein vorzügliches Brennmaterial. Die Asche der Koks war grünlich gefärbt durch einen Gehalt an Mangan. Bei höherer Temperatur schmilzt die Asche zu einem dunklen Glase zusammen. Kohlensäure enthält die Asche nicht. Der Lignit hat das hohe spec.

1874, 368; Dingl. pol. J. 212, 159; Chem. Centr. 1874, 291; Chem. News 29, 117. — (1) Am. Chemist 4, 401.

Gewicht von 1·452 bis 1·468, die Koks besitzen sogar eine Dichte von 1·836. Die Koks enthalten übrigens viel Gas und mufsten eine halbe Stunde in Wasser gekocht werden, bis sie alles eingeschlossene Gas verloren hatten.

L. Gruner (1) spricht über die *Heizkraft und die Klassifikation der Steinkohlen.* Der Werth einer Steinkohle kann durch eine Elementaranalyse nicht genau ermittelt werden; die Heizkraft einer Kohle ist nicht allein abhängig von dem Gehalte der Kohle an Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch von der Art, wie diese Elemente mit einander combinirt sind. Eine richtigere Vorstellung von dem Werthe einer Steinkohle giebt schon die Koksbestimmung. Je höher die Koksausbeute aus einer Kohle ist, um so gröfser ist ihre Heizkraft; wenn aber auch im Allgemeinen mit der Koksmenge die Heizkraft abnimmt, ist doch zu berücksichtigen, dafs die Menge der Koks schneller sinkt, als der Wärmeeffect. Während die Koksmenge von 80·4 bis auf 59·0 sinkt, nimmt die Heizkraft nur von 9622 auf 8215 ab. Gruner classificirt die Steinkohlen in folgende fünf Abtheilungen :

Bezeichnung der Typen oder Klassen	Elementarzusammensetzung			Verhältnifs $\frac{O}{H}$	Koksausbeute	Beschaffenheit der Koks
	C	H	O			
1. Trockene Steinkohle mit langer Flamme	75 bis 80	5·5 bis 4·5	19·5 bis 15	4 bis 3	0·50 bis 0·60	Pulverförmig oder höchstens gefrittet.
2. Fette Steinkohle mit langer Flamme, Gaskohlen	80 bis 85	5·8 bis 5	14·2 bis 10	3 bis 2	0·60 bis 0·68	Geschmolzen, stark zerklüftet.
3. Eigentlich fette Kohlen, Schmiedekohlen	84 bis 89	5 bis 5·5	11 bis 5·5	2 bis 1	0·68 bis 0·74	Geschmolzen, mittelmäfsig compact.
4. Fette Steinkohlen mit kurzer Flamme, Kokskohlen	88 bis 91	5·5 bis 4·5	6·5 bis 5·5	1	0·74 bis 0·82	Geschmolzen, sehr compact, wenig zerklüftet.
5. Magere, anthracitische Steinkohle . .	90 bis 93	4·5 bis 4	5·5 bis 3	1	0·82 bis 0·90	Gefrittet oder pulverförmig.

(1) Ann. Min. 1873, 4, 169; Dingl. pol. J. 213, 70, 242 u. 430.

Gruner bespricht sodann die physikalischen Eigenschaften (spec. Gewicht, Volumgewicht, Zerreibbarkeit, Transportfähig keit u. s. w.) dieser einzelnen Kohlenklassen und führt zahlreiche charakteristische Beispiele an.

Die im letzten Jahresberichte (1) erwähnte Arbeit von A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus über *russische Kohlen* findet sich auch ausführlich in den unten citirten Zeitschriften (2).

Henry S. Munroe (3) studirte die *japanesischen Kohlen*. In etwa 25 von den 62 Provinzen von Japan hat man Kohlen gefunden. Bergmännisch gewonnen werden sie namentlich auf der Insel Yesso, auf der drei Flötze vorkommen in Kayanoma, Horumui und Sorachi. Die beiden letzten liegen am Ishikarifluſs, sind etwa 30 Meilen von einander entfernt und stehen vielleicht mit einander in Verbindung. Das Kayanomafeld, an der Westküste von Yesso, unter einer Breite von 43°10′, wird abgebaut in Furushiki und Honshiki, es besteht aus mindestens sechs Schichten von 3·5 bis 8 Fuſs Mächtigkeit. Im Ishikarifelde hat man bisher vier oder fünf Schichten von 3 bis 5 Fuſs Mächtigkeit gefunden. — Von den zahlreichen Tabellen, welche Munroe Seiner Abhandlung beifügt, mag hier nur eine Platz finden, in der die japanesischen Kohlen gut charakterisirt sind:

	Midzunuki	Honshiki (frisch)	Honshiki (gelagert)	Tateiri	Furushiki	Horumui 1	Horumui 2
Feuchtigkeit	3·714	5·360	4·095	5·060	1·342	5·194	8·479
Kohlenstoff	57·689	65·221	64·412	56·283	69·049	72·982	68·842
Wasserstoff	4·620	5·222	4·911	4·124	5·256	5·300	4·771
Sauerstoff (und N)	10·144	10·118	9 940	10·271	7·172	13·841	15·180
Schwefel	3·765	1·607	1·449	1·178	2·386	0·353	0·472
Asche	20·068	12·472	15·193	23·084	14·795	2·330	2·256
Wasserstoff u. Sauerstoff gebunden	10·062	10·033	9·832	10·205	6·718	14·221	15·727
Freier Wasserstoff	3·502	4·107	3·818	2·990	4·510	3·720	3·024
Heizkraft	5625	6373	6262	5351	6872	6895	6329
Verdampfungskraft	10·48	11·88	11·67	9·97	12·81	12·85	11·80
Verbrennungswärme	2504° C.	2476° C.	2556° C.	2510° C.	2605° C.	2578° C.	2531° C.

(1) Jahresber. f. 1873, 1087. — (2) Ann. chim. phys. [5] **2**, 325; Bull. soc. chim. [2] **21**, 402. — (3) Am. Chemist **5**, 120.

	Sorachi	Kadzuno (Lignit)	Miike	Karatzu	Takashima	Mittel
Feuchtigkeit . . .	2·928	14·346	0·536	2·690	1·320	4·589
Kohlenstoff	77·040	62·149	69·280	69·436	78·633	67·585
Wasserstoff	5·685	3·358	5·524	5·156	5·816	4·979
Sauerstoff u. Stickstoff	11·014	16·395	4·888	11·920	8·721	10·800
Schwefel	0·542	2·116	3·488	1·177	0·659	1·599
Asche	2·791	1·636	16·284	9·621	4·851	10·448
Wasserstoff u. Sauerstoff, gebunden . .	11·041	17·094	4·149	12·060	8·461	10·800
Freier Wasserstoff . .	4·458	1·459	5·063	3·816	4·876	3·779
Heizkraft	7492	5286	7072	6664	7747	6499
Verdampfungskraft . .	13·96	9·85	13·16	12·42	14·44	12·11
Verbrennungswärme .	2627° C.	2374° C.	2615° C.	2581° C.	2644° C.	2566° C.

Es ist interessant, dafs diese Kohlen, obgleich sie ziemlich jung sind (auf Yesso liegen sie im Tertiärgebirge), doch, mit alleiniger Ausnahme des Lignits von Kadzuno, wirkliche bituminöse Kohlen sind.

H. How (1) untersuchte zwei *Kohlen vom Cap Breton* (Neuschottland) und theilt Seine Beobachtungen in Bezug auf Koksausbeute, Aschengehalt und Aschenzusammensetzung mit.

R. Weber (2) behandelte in einem Vortrage die Darstellung *künstlichen Brennmaterials.* Nach Erwähnung der Fabrikation verkohlter Substanzen, der Gasbereitung u. s. w. lenkte Er namentlich die Aufmerksamkeit auf die in neuerer Zeit zur Heizung von Eisenbahnwagen und zu ähnlichen Zwecken vielfach benutzten Holzkohlen-Briquettes. Dieselben sind 1864 von Vuitton erfunden und werden hergestellt durch Pressen eines Gemisches von pulverisirter Holzkohle, Steinkohle, Salpeter und Kleister. Weber theilt mit, dafs man diese Kohlenpräparate benutzt zur Erzeugung von Kohlensäure, die in frischen Mauern das Kalkhydrat in Calciumcarbonat verwandeln soll (3).

P. Charpentier (4) bespricht die zweckmäfsigste Einrichtung von *Feuerungen.* Er kommt zu der Ansicht, dafs Gas-

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 325. — (2) Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbefl. in Preufsen 1873, 168; Dingl. pol. J. **211**, 486. — (3) Vgl. übrigens das Verhalten von Kalkhydrat gegen Kohlensäure in Jahresber. f. 1870, 1132. — (4) In einer von J. Robert gelieferten Uebersetzung des französischen

heizung allein rationell ist und dafs die Verbrennung von Gas so vorgenommen werden mufs, dafs das Volum constant bleibt. Näher auf die zum Theil rein mathematischen Betrachtungen einzugehen ist hier nicht der Ort.

Nach der „Badischen Gewerbezeitung" (1) mufs ein *gutes ungefährliches Petroleum* folgenden Bedingungen genügen. Die Farbe des Petroleums soll weifs oder hellgelb und bläulich schillernd sein. — Der Geruch darf nur schwach und nicht unangenehm sein. — Das spec. Gewicht soll nicht unter 0·795 und nicht über 0·804 (bis 12° R.) liegen. — Mit dem gleichen Raumtheil Schwefelsäure von 1·53 spec. Gewicht (gleiche Raumtheile käuflicher englischer Säure und Wasser) geschüttelt soll Petroleum diese Säure nur hellgelb färben, das Petroleum selbst soll theilweise entfärbt werden. — Bis auf 27° R. erwärmt darf Petroleum bei Annäherung einer Flamme sich nicht entzünden oder fortbrennen.

A. Blouin (2) stellte Versuche an, um die Entzündlichkeit des Petroleums zu vermindern. Näheres wurde nicht mitgetheilt.

J. Baird (3) nimmt den *Schmierölen* ihre leichte Oxydirbarkeit durch Erhitzen derselben mit 2 bis 10 Proc. Schwefel, bis letzterer geschmolzen ist. — Als Ergänzung zu der im letzten Jahresberichte (4) enthaltenen Notiz über *Mineralschmieröle* wird erwähnt, dafs Tweddle (5) eine Methode gefunden hat, um auch aus leichteren Antheilen des Petroleums Schmieröle von vorzüglicher Güte herzustellen. Mit diesem Fabrikationszweig ist auch die „Eclipse Company" beschäftigt, deren Präparat auf deutschen Eisenbahnen immer mehr Eingang findet.

K. Helbing (6) untersuchte ein *Erdharz*, das von

Originals : Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie, Januar 1874 in Dingl. pol. J. **211**, 421 u. **212**, 317. — (1) Bad. Gewerbeztg. **6**, 112 in Dingl. pol. J. **211**, 76. — (2) Compt. rend. **78**, 491 u. 657. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1323; Dingl. pol. **211**, 77. — (4) Jahresber. f. 1873, 1093. — (5) Arbeitgeber, Dec. 1873 in Dingl. pol. J. **211**, 154. — (6) Ann. Chem. Pharm. **172**, 297; Chem. Centr. 1874, 470.

Gümbel in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn in den Voralpen gefunden wurde. Das Erdharz konnte in drei Theile zerlegt werden. In Alkohol und Aether unlöslich blieb eine Masse von der Zusammensetzung $C_{40}H_{62}$ (vielleicht aus einem Terpen $C_{40}H_{64}$ durch Austritt von H_2 entstanden). In Alkohol unlöslich, in Aether löslich war der Theil des Harzes von der Zusammensetzung $C_{40}H_{62}O_2$ (aus dem Kohlenwasserstoff entstanden durch Ersetzung von 2H durch 2OH). Endlich der dritte Theil war in Aether und in heifsem Alkohol löslich und hatte die Zusammensetzung $C_{40}H_{60}O_2$. Beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali wurde nur der in Aether und heifsem Alkohol lösliche Theil angegriffen, die beiden anderen bildeten eine zähe braune Masse, die auf dem Kali schwamm und allmählich unter Ausgabe von aromatischen Dämpfen sich zersetzte. Concentrirte Schwefelsäure löst alle drei Bestandtheile des Harzes zu braunen Lösungen. Oxydationsgemenge, wie Kaliumchromat und Schwefelsäure, greifen das Harz nicht an. Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe beim Erwärmen im Wasserbade zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten einen Theil, beim Zusatz von Wasser die Gesammtmenge des nitrirten Harzes fallen läfst. — Das Erdharz hat die gröfste Aehnlichkeit mit einer solchen Substanz, welche Johnston analysirte und welche von Settling Stones in Northumberland stammte. Johnston fand die Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{66}O_2$ entsprechend.

F. Field (1) hielt in der Londoner Society of Arts einen sehr interessanten Vortrag über die *Geschichte der Paraffinindustrie*, auf den näher einzugehen der Raum nicht gestattet.

A. Hilger (2) fand bei der Analyse eines aus *Paraffinöl dargestellten Leuchtgases* folgende Zusammensetzung : 28·91 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe, 54·92 Proc. leichte Kohlenwasserstoffe, 5·65 Proc. Wasserstoff, 8·94 Proc. Kohlenoxyd, 0·82 Proc.

(1) Am. Chemist 5, 169. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 498; N. Rep. Pharm. 23, 605; Chem. Centr. 1874, 440.

Kohlensäure. Das spec. Gewicht des Gases war 0·724. — Die im letzten Jahresberichte (1) erwähnte Abhandlung von T. Wills über die neueren Methoden der *Leuchtgasgewinnung* findet sich auch in vollständiger Uebersetzung in Dingler's polyt. Journal (2).

G. Th. Gerlach (3) setzte Seine Untersuchungen (4) über *Gaswasser* fort. Er theilt zuerst Versuche mit, die Ihn überzeugten, daſs neben neutralem Ammoniumcarbonat nicht, wie Er früher annahm, saures Carbonat vorkommt, sondern daſs ein Theil des Ammoniaks frei in dem Gaswasser enthalten ist. Auch ist es nicht richtig im Gaswasser einfach Schwefelammonium $[(NH_4)_2S]$ anzunehmen; gleich nach der Verbindung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff ist Ammoniumsulfhydrat $(NH_4 . HS)$ vorhanden, das aber durch die oxydirende Wirkung der Luft bald in Fünffach-Schwefelammonium verwandelt wird. Gerlach liefert sodann eine sehr reiche Zusammenstellung von Analysen von Gaswässern, die Er selbst, Grüneberg, Bernhardi und Dupré ausführten. In diesen Tabellen sind die flüchtigen Ammoniakverbindungen, die bei directer Destillation Schwefelsäure zu neutralisiren im Stande sind, von den nicht flüchtigen getrennt, die erst auf Zusatz von Aetznatron Ammoniak liefern. Flüchtige Verbindungen sind Schwefelammonium, Ammoniak, Ammoniumcarbonat; nicht flüchtige sind das Hyposulfit und Sulfat von Ammonium, hauptsächlich aber Salmiak. Die zum Waschen des Gases benutzten Wässer sind in der Regel am reichsten an flüchtigen Ammoniakverbindungen. Am reichsten an Salmiak sind die Gaswässer, die aus Zwickauer Kohlen erhalten wurden, indessen giebt es auch einige russische und englische Kohlen, welche Gaswässer liefern, in denen mehr als die Hälfte des Ammoniaks an Salzsäure gebunden ist. Die verschiedene Zusammensetzung der Gaswässer erlaubt es nicht, einfach mit Hülfe des Aräometers genau den Werth der-

(1) Jahresber. f. 1873, 1096. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 355 u. 445. — (3) Dingl. pol. J. **212**, 417. — (4) Jahresber. f. 1872, 1057.

selben festzustellen. Indessen annähernd ist solche Aräometerprobe doch zu benutzen. Gerlach fand, dafs 100 cbcm Gaswasser im Durchschnitt beim Erhitzen mit Natronlauge folgende Anzahl cbcm Normalschwefelsäure neutralisiren :

spec. Gew. des Gaswassers	cbcm Normalsäure	g Ammoniak (NH_3)
1° B.	38·7	0·658
2° „	77·4	1·316
3° „	116·1	1·974
4° „	154·8	2·632
5° „	193·5	3·290.

Kunheim (1) benutzt seit längerer Zeit die zum Reinigen von Leuchtgas verwendete *Laming'sche Masse* in folgender Weise. Durch Waschen mit Wasser werden Ammoniaksalze gewonnen. Der ungelöste Rest wird mit Kalk behandelt. Doppelcyanüre gehen dabei in Lösung, die nach dem Ausfällen mit Kaliumsulfat Ferrocyankalium liefern. Der bei der Behandlung mit Kalk bleibende Rückstand wird geröstet und liefert dabei schweflige Säure in die Bleikammern, während der Röstrückstand wieder zur Gasreinigung benutzt werden kann. Nebenbei läfst sich auch Schwefelammonium und durch directe Behandlung mit Salzsäure Berlinerblau gewinnen.

George E. Davis (2) veröffentlicht folgende *Analysen von Laming'schen Massen*, die von Gasfabriken an Schwefelsäurefabriken abgegeben wurden :

	1.	2.	3.
Schwefel	64·376	62·358	67·956
Eisenoxyd	14·421	17·112	15·335
Unlösliches	11·052	5·099	8·304
Feuchtigkeit	2·079	5·387	3·900
Kalk	2·399	—	—
Sägespäne	2·470	1·776	1·002
Calciumcarbonat	—	5·135	3·006
Schwefelcyanammonium	2·662	1·324	1·102
Chlorammonium, Cyanammonium	0·605	—	—
Ferrocyanammonium	—	1·663	—
Berlinerblau	Spuren	0·366	Spuren
	100·064	100·220	100·605.

(1) Aus Beilstein's Bericht über die chemische Grofsindustrie auf der Wiener Ausstellung in Dingl. pol. J. **211**, 76. — (2) Chem. News **29**, 30.

Der Röstrückstand solcher Laming'schen Masse hatte folgende Zusammensetzung : Unlösliches 33·386 Proc., Eisenoxyd 52·399, Calciumsulfat 13·315, Schwefel 0·900.

Ch. R. C. Tichborne (1) studirte die Verbrennungsproducte der *Verunreinigungen im Leuchtgas.* Die Zusammensetzung des Gases, ob es reich oder arm an mit leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffen ist, hat grofsen Einflufs auf die Verbrennungsproducte der Verunreinigungen. Gas von hoher Leuchtkraft liefert den Schwefelgehalt in Form von schwefliger Säure, Gas von geringerer Leuchtkraft dagegen läfst den Schwefel als Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten entweichen. Das im Leuchtgase vorhandene Ammoniak findet sich in den Verbrennungsproducten in salpetrige Säure oder ein niederes Oxyd von Stickstoff verwandelt.

R. Blochmann (2) setzte Seine Untersuchungen (3) über die Verbrennung des Leuchtgases fort. In der vorliegenden Arbeit hat Er zunächst die *unvollständige Verbrennung* in der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsen'schen Brenners studirt. Die Resultate der Gasanalysen, bei denen das Leuchtgas, die Luft und die Verbrennungsproducte unter dem Verhältnifs von 58·91 Vol. Luft auf 41·09 Vol. Gas untersucht wurden, stellt Blochmann in folgender Tabelle zusammen :

	Gasgemisch vor der Verbrennung	Gasgemisch nach der Verbrennung
H	19·91	9·14
CH_4	14·82	13·49
CO	2·26	4·64
C_2H_2	—	0·75
C_2H_4	1·57	0·68
C_4H_8	1·20	0·26
N	46·54	46·54
O	12·25	—
CO_2	0·45	3·02
H_2O	1·00	17·33
	100·00	95·80
Contraction	—	4·20.

(1) Chem. News 30, 4. — (2) Ann. Chem. 173, 167. — (3) Jahresber. f. 1873, 1101.

Ferner studirte Blochmann die Veränderung des Leuchtgases durch Hindurchleiten desselben durch ein glühendes Porzellanrohr. Er ermittelte durch Legirungen von bestimmtem Schmelzpunkt, dafs die Temperatur des Porzellanrohres unter 1000° C. lag.

	Zusammensetzung des Leuchtgases vor	nach
	dem Passiren der glühenden Röhre :	
H	49·57	61·96
CH_4	36·92	30·49
CO	5·63	5·26
C_2H_4	3·92	1·26
C_4H_8	2·99	0·17
N	0·97	0·86
	100·00	100·00
C_2H_6	0·06	0·11.

Die Abnahme des Kohlenstoffs durch das Glühen wird erklärt durch Ablagerung von Kohle in der Röhre und durch Bildung von Naphtalin, das sich an den kälteren Stellen der Röhre angesetzt hatte.

W. Stein bespricht in längeren Abhandlungen den Grund für das *Leuchten der Flamme* (1), so wie die Veranlassung des *Entleuchtens* (2) beim Einströmen von fremden Gasen in das Leuchtgas. Das Leuchten der Flamme führt Stein auf die Abscheidung von Kohlenstoffpartikelchen aus Kohlenwasserstoffen durch die hohe Flammentemperatur zurück. Er sucht die Gründe, welche Frankland (3) gegen diese Erklärung geltend machte, zu widerlegen. Das Entleuchten einer Flamme durch Einströmen von Stickstoff, Kohlensäure, Luft u. s. w. (siehe K. Knapp, Jahresber. f. 1870, 162) beruht, wie Stein durch Versuche zeigt, nicht auf einer so bedeutenden Temperaturerniedrigung, dafs die Abscheidung von Kohlenstoff dadurch verhindert würde, sondern auf der vermehrten Zufuhr von atmosphärischem Sauerstoff. Durch die Zufuhr von fremden Gasen werden diese mit auf die Temperatur der Flamme erhitzt,

(1) Polyt. Centr. **28**, 40; Chem. Centr. 1874, 156. — (2) Polyt. Centr. **28**, 302; J. pr. Chem. [2] **9**, 180. — (3) Jahresber. f. 1867, 126.

die aufsteigende Gassäule wird vergrößert, sie bewegt sich schneller und zieht daher in größeren Mengen atmosphärische Luft an und in sich. Auch durch das Einströmen des kalten Gases in die heiße Flamme tritt eine jeden Augenblick sich wiederholende stellenweise Abkühlung der Gase im Innern der Flamme ein, es entsteht an der betreffenden Stelle momentan ein Vacuum, dessen Wirkung darin besteht, atmosphärische Luft in die Flamme hineinzusaugen.

Harze, Lacke, Firnisse.

E. Cotterell (1) macht Angaben über die Gewinnung von *Gutta-Percha* auf Malacca. Etwa 50jährige Bäume von Isonandra gutta werden gefällt, ihrer Rinde beraubt und der dabei ausfließende Saft gewonnen. Bei Siedhitze wird der Saft eingedickt. Die rohe Gutta-Percha muß nachher von einem Salzgehalt, von mechanischen Verunreinigungen durch Rindenstücke etc. befreit werden. Dazu wird sie unter kaltem Wasser zerkleinert, mit heißem Wasser gewaschen. Darauf wird sie auf 230° F. erhitzt, sie verliert bei dieser Temperatur ihr Wasser und vereinigt sich wieder zu einem Stück. So gereinigt besitzt die Masse das spec. Gewicht 0·979. In drei Sorten kommt sie in den Handel, zwei sind noch roh und unterscheiden sich von einander nur durch ihre Farbe, die dritte, schon in oblonge Stücke geformt, ist wahrscheinlich aus den beiden anderen gemischt. Schließlich bespricht Cotterell die Anwendung der Gutta-Percha in der Pharmacie, als Unterlage für Pflaster, zum Schutze der Haut u. s. w.

Zum *Bleichen von Schellack* (2) wird vorgeschlagen, denselben in 90procentigen Weingeist zu lösen, die Lösung mit Knochenkohle zu vermischen, bis zur Entstehung eines dünnen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 955. — (2) Gewerbebl. f. d. Großh. Hessen 1873, 344 in Dingl. pol. J. 211, 77.

Breies, diesen unter häufigem Umschütteln mehrere Tage der directen Wirkung der Sonne auszusetzen, schliefslich zu filtriren.

A. Peltz (1) stellte Versuche an, um eine *Schellacklösung rasch zu klären.* Nach verschiedenen vergeblichen Arbeiten kam Er zu folgenden zwei Methoden. Eine Lösung von 1 Th. Schellack in 6 Th. Weingeist von 90° Tr. wird mit 1 Th. Kreidepulver geschüttelt und auf 60° C. erwärmt. Bei ruhigem Stehen klärte sich der obere Theil der Lösung rasch, der untere trübe Rest konnte durch Filz leicht filtrirt werden. — Ein anderer Weg der Klärung ist der, dafs man die Schellacklösung mit Petroleumäther schüttelt. Dann bildet sich eine helle obere Petroleumschicht und unter derselben die klare Schellacklösung. Die Petroleumschicht trennt sich aber nur scharf von der alkoholischen Lösung, wenn der Schellack in 90procentigem Weingeist gelöst wurde; sobald der Weingeist concentrirter ist, trennen sich die Schichten erst auf Zusatz von etwas Wasser. Die Schellacklösung hinterläfst beim Verdunsten einen leicht sich loslösenden Lack, Zusatz von 1 bis 3 Proc. venetianischen Terpentins hilft diesem Uebelstande ab. Die Methoden gründen sich darauf, dafs der nur in heifsem Alkohol lösliche Theil des Schellacks, der beim Erkalten der Lösung eine Trübung derselben bedingt (gewöhnlich als „Wachs" bezeichnet), im Petroleumäther löslich ist und mit den alkalischen Erden unlösliche Seifen bildet.

E. Thorey (2) giebt folgende Vorschriften zur Herstellung von *Leinölfirnifs* und *Firnifspapier.* Das Oel wird entweder auf directem Feuer auf 200° erwärmt, dann das Oxydationsmittel zugesetzt, das Gemisch $^1/_2$ bis 1 Stunde weiter erhitzt und dann zum Klären hingestellt, oder man erwärmt das Gemisch von Oel und Oxydationsmittel im Wasserbade in einer Porzellanschale 2 bis 3 Tage auf 60 bis 80°. Der so erhaltene Firnifs soll dickflüfsige Syrupconsistenz haben. Ist er zu zähe

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 387. — (2) Industrieblätter 1874, 229 in Dingl. pol. J. **214**, 427.

geworden, verdünnt man mit etwas Terpentinöl. Als Papier, das mit dem Firnifs bestrichen wird, empfiehlt Thorey Papyrospapier (Cigarettenpapier). Thorey beschreibt nun speciell 8 Mischungen zum Herstellen von Leinölfirnifs. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, sei hier nur erwähnt, dafs Er auf 100 Th. Leinöl $3^1/_8$ Th. Bleioxyd und $1^2/_3$ Th. Zinksulfat, oder 4 Th. Mennige, oder 5 Th. Bleiessig und 5 Th. Bleioxyd, oder 4 Th. Zinkoxyd, oder 4 bis 6 Th. Manganperoxyd, oder $^1/_3$ Th. Mangancarbonat, oder $^1/_4$ Th. Salpetersäure oder endlich 2 Th. Borsäure anwendet. Je nachdem man ein schnell oder langsam trocknendes, nachher klebendes oder ganz trockenes Papier haben will, soll die eine oder andere Mischung benutzt werden. — Das bestrichene Papier wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, indem man es an Fäden aufhängt. In trocknem Zustande mufs es in Blechbüchsen und in nicht bewohnten Räumen aufbewahrt werden, weil es häufig zu Selbstentzündung neigt.

J. P. Remington (1) beobachtete, dafs Petroleumäther von 0·642 spec. Gew. zum *Extrahiren von harzigen* und *öligen Droguen* viel weniger tauglich ist, als Alkohol. Die Farbstoffe entzieht der Aether den Droguen, die wirksamen Harze aber bleiben zum gröfsten Theil zurück.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

A. Hatzfeld (2) spricht ausführlicher über die schon im letzten Jahresberichte (3) erwähnte Methode der *Holzconservirung* durch Imprägnirung desselben mit Gerbsäure und Eisenoxydulacetat oder direct durch Eisenoxydultannat. — Bouchérie (4)

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 592; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 999. — (2) Compt. rend. **78**, 416 u. 696; Monit. scientif. [3] **4**, 491; Bull. soc. chim. [2] **21**, 427. — (3) Jahresber. f. 1873, 1105. — (4) Compt. rend. **78**, 487; Dingl. pol. J. **211**, 480.

vertheidigt den Angriffen von Hatzfeld gegenüber Seine Methode der Holzconservirung mit Kupfervitriol. — Derselbe (1) verwirft die Anwendung von Carbolsäure zur Holzconservirung, auch dieser gegenüber giebt Er Seiner Methode, bei der Kupfervitriol verwendet wird, den Vorzug.

Hubert (2) hält *Eisenoxydhydrat* für das beste *Holzconservirungsmittel*. Er imprägnirt Holz mit dieser Substanz, indem Er eiserne Nägel, die bis in das Innere des Holzes reichen, in dasselbe schlägt oder auch Holz einfach mit Eisendraht umwickelt. Es soll sich dann in der Erde allmählich Eisenrost bilden, der das Holz durchzieht.

Paulet (3) weist durch ein Citat aus der „Histoire de l'Académie" (vol. de 1705 pag. 38) nach, daſs nicht Kyan um das Jahr 1820, sondern Homberg im Jahre 1705 die Anwendung von *Quecksilberchlorid zur Conservirung von Holz* in Vorschlag brachte.

P. Jeanmaire (4) hat beobachtet, daſs *vegetabilische Gespinnstfasern* nach der Behandlung mit gewissen Oxydationsmitteln von Alkalien leicht zerstört werden. Wenn man Baumwolle oder Flachs mit Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt hat, die Faser mit diesen oxydirenden Gemischen in Berührung lieſs, bis die Metallsulfate gebildet sind und dann mit Wasser wäscht, so wird die Faser bei der nachherigen Behandlung mit Lösungen von ätzenden Alkalien oder Alkalicarbornaten brüchig. Schon Lösungen der oxydirenden Salze, welche nur 10 g dieser Verbindungen in 1 l enthalten, üben diese Wirkung aus. Auch alkalische Bäder von Chromsäure und Permangansäure zeigen diese Wirkung. In sehr gegeringem Grade wirkt auch eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium ähnlich. Jeanmaire kann einen Grund für diese Erscheinung nicht angeben. Er benutzt aber diese Thatsache, um zu erkennen, ob im Zeugdruck Weiſs oder Gelb

(1) Compt. rend. **78**, 1757; Dingl. pol. J. **212**, 360. — (2) Compt. rend. **78**, 1112; Dingl. pol. J. **212**, 529. — (3) Compt. rend. **78**, 1237. — (4) Bull. soc. industr. de Mulhouse 1873, 334 in Dingl. pol. J. **211**, 403.

auf einem Grunde von Küpenblau durch Anwendung einer Reservage oder durch Aufdrucken von Säure auf das mit Kaliumchromat imprägnirte Gewebe hervorgebracht wurde. Im letzten Falle werden die weifsen Stellen bei Behandlung mit Alkalien mürbe.

Hodges (1) hielt einen Vortrag über *Jute*. Jute ist die Faser von in Bengalen cultivirten Tiliaceen. Namentlich zwei einjährige Pflanzen, Corchorus capsularis und C. olitorius werden cultivirt. Im März oder April wird der Samen in die Erde gebracht, im August, ehe die Samen der kleinen gelben Blüthen gereift sind, wird geerntet. Die Höhe der Pflanzen beträgt dann gegen 12 Fufs. In Bündel vereinigt werden die Pflanzen 5 bis 6 Tage in Wasser gerottet, dann durch Schwingen das brüchige Holz von der Faser getrennt. In diesem Zustande kommt die Jute nach Europa. In China und auch in Amerika hat man Versuche die Jute zu cultiviren mit gutem Erfolg angestellt. Eine grofse Menge von Jute wird auch in Amerika benutzt zum Packen der Baumwolle. Man sendet diese Jute-Säcke unter dem Namen „Gunny"-Säcke von Indien nach Amerika. Nach Royle stammt diese Faser von Crotolaria juncea, eine Pflanze, die in Bengalen „goni" genannt wird. — Man hatte bisher grofse Schwierigkeiten im Bleichen der Jute. Ein Sohn von Hodges hat diese Schwierigkeiten überwunden, der durch sinnreich construirte Maschinen die Jute in Form von Geweben oder Garn durch Bäder von Alkalien und von den Hypochloriten des Magnesiums und des Natriums nimmt. — Die rohe Jute, etwa 12 Fufs lang, ist gewöhnlich am Fufsende etwas holzig. Anfangs nahezu farblos, färbt sie sich bei längerem Liegen dunkel. Mikroskopisch ist sie von Flachs, Baumwolle und Hanf leicht zu unterscheiden durch die sehr schwankende Dicke des inneren Canals und durch die Färbung, die sie erlangt bei der Behandlung mit Anilinsulfat. Wie alle holzigen Substanzen färbt sich die Jute mit einer Lösung von Anilinsulfat befeuchtet, gelbroth.

(1) Chem. News **30**, 101.

Hodges suchte die Zusammensetzung der rohen Faser, ihre Veränderung durch Bleichung u. s. w. zu studiren. Bisher war Er nur in der Lage, die schon gerottete Jute zu untersuchen, wie sie von Indien in England eingeführt wird. Er behält sich vor, auch die frische Pflanze zu analysiren. Die gerottete Jutefaser enthält 15·540 Proc. Wasser, 83·131 organische Substanz, 1·329 Asche. Bei 212° F. getrocknet enthielt die Faser folgende Mengen der einzelnen Bestandtheile :

Wachs und Fett (in Aether löslich)	0·285
Gerbsäure und Farbstoff (in Alkohol löslich)	1·135
Zucker, Pectin u. s. w.	2·427
Lösliche stickstoffhaltige Substanzen	0·512
Unlösliche " "	2·488
Salze	1·010
Zellstoff	92·248
	100·000.

Die rohe Faser enthält 0·291 Proc. Stickstoff, die mit obigen Lösungsmitteln erschöpfte Faser enthält noch 0·210 Proc. — Allein über Dundee werden jetzt jährlich 100000 Tons Jute eingeführt, aufserdem sind noch London, Liverpool und Glasgow wichtige Häfen für diese Faser. — Die Jute dient für jede Art von rauher Gespinnste und Gewebe, wie Treppenläufer u. s. w. Aber Jute bildet auch ein vorzügliches Material zur Nachahmung von Haaren, zur Fabrikation von Seidenhüten u. s. w.

J. Wiesner (1) liefert einen Bericht über die Ausstellung *vegetabilischer Fasern* in Wien. Er erwähnt nach der Jute das Chinagras, das seines hohen Preises wegen noch nicht viel Anwendung fand. Ihm nahe steht die Ramiefaser (Urtica tenacissima) und der neuseeländische Flachs (Phormium tenax), die nach Wiesner grofse Zukunft haben, wenn man sie nicht zur Fabrikation feiner Gewebe, sondern sehr fester Bindfäden, Seilen u. s. w. verwendet. — Die Yercum-Faser (Calotropis gigantea) und die Jetee-Faser (Marsdenia tenacissima) liefern

(1) Aus dem officiellen österreichischen Ausstellungsbericht Heft 71 in Dingl. pol. J. **212**, 525.

Seile von doppelt so grofser Festigkeit, als Jute. — Der Sunn-Faser (Crotolaria juncea), welche Hodges oben gunny nennt, redet Wiesner sehr das Wort. Diese Faser ist sehr fest und sehr wenig hygroskopisch. — Die Fasern von verschiedenen Hibiscusarten (H. cannabinus, biliaceus, Sabdariffa u. s. w.) wurden namentlich neben Aloëfasern, Ananasfasern und Vacoa von dem französischen Indien ausgestellt. Auf sie lenkt Wiesner die Aufmerksamkeit der Industriellen. — Auch die vegetabilische Seide (Samenhaare von Asclepiadeen) war fast nur von französisch Indien vertreten. Wiesner glaubt nicht, dafs diese Faser zu Gespinnsten benutzt werden kann, zur Fabrikation von künstlichen Blumen u. s. w. sind sie brauchbar. Die Samenhaare verschiedener Bombaceen gehen als vegetabilische Wolle in den Handel. Paina limpa (Brasilien), Kabok (holländische Colonien), Edrédon végétale oder Patte de lièvre (französisch Westindien), Lana vejetale (Venezuela) sind solche Pflanzenwollen, die als Polstermaterial vorzügliche Dienste leisten, aber zu Gespinnsten nicht zu verwerthen sind. — Vegetabilisches Rofshaar (Crin végétal, Crin d'Afrique) wird aus den Blättern einer Segge (Carex brizoïdes) und einer Zwergpalme (Chamaerops humilis) gewonnen. Drei Fasern (Ejoo, Kitool, Caragate), die von Reunion, von Indien, von Amerika ausgestellt waren, haben eine Länge von 22 cm und Glanz und Festigkeit des Rofshaares.

E. Landrin (1) theilt mit, dafs die *Gombopflanze* (Hibiscus esculentus), eine in Syrien und Aegypten ihrer Früchte wegen cultivirte Malvacee, benutzt wird zur *Herstellung von Papier*. Die Faser wird in fliefsendem Wasser rein mechanisch für die Papierfabrikation vorbereitet, eine chemische Behandlung der Faser findet nicht statt. Man erhält aus diesem Material ein Papier, das in Bezug auf Schönheit und Festigkeit mit dem besten Lumpenpapier concurriren kann.

(1) Compt. rend. 79, 1182; Chem. News 30, 284.

Huskisson Adrian (1) spricht sich über die Entstehung der *dendritischen Flecke auf Papier*, die nach den Untersuchungen von Liversidge, Müller u. A. (2) als von Schwefelkupfer gebildet erkannt waren, in folgender Weise aus. Nur geringes, lockeres Papier bekomme solche Flecke, dichtes nicht. Wenn bei dem Walzen des Papieres Bronze- oder Kupfertheilchen auf das lockere Papier kämen, würde das Metall durch das beim Bleichen benutzte Antichlor in Schwefelmetall verwandelt und dieses wandere in den Lücken des Papieres, ähnlich wie zufällig auf das Papier gekommene Tinteflecke, die häufig genau die Form der dendritischen Flecke annähmen.

Eine Auflösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak ist ein vorzügliches *Klebmittel für ungeleimtes Papier* (3). Bestreicht man eine Seite eines Blattes von ungeleimtem Papier mit dieser Lösung, legt ein zweites Blatt auf und preſst beide fest auf einander, so haften sie nicht nur an einander, sondern sind selbst bei Siedehitze wasserdicht. Man kann die bekannten *künstlichen Wurstdärme* herstellen, indem man nicht geleimtes festes Papier in obiger Weise zu einer Röhre zusammenklebt und diese nach dem vollständigen Austrocknen durch Behandlung mit Schwefelsäure (2 Vol. rauchender Säure auf 1 Vol. Wasser) und Waschen mit Wasser in Pergamentpapier verwandelt. — Das polytechnische Notizblatt (4) macht durch eine Schilderung der „Papier- und chemischen Fabrik" in Helfenberg bei Dresden auf die Bedeutung aufmerksam, die die Fabrikation künstlicher Därme heute schon erlangt hat.

In Reimann's Färberzeitung (5) wird geschildert, wie man *aus wollenen Stoffen vegetabilische Faser* entfernt. Zuerst wird beschrieben, wie in einem passenden Ofen die Lumpen mit gasförmiger Salzsäure imprägnirt werden, um nachher einem Wasch-

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 754. — (2) Jahresber. f. 1872, 1063. — (3) Jahresber. des physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1872 u. 1873, 13 in Dingl. pol. J. **212**, 361. — (4) Polyt. Notizbl. 1874, 285; Dingl. pol. J. **214**, 259; N. Rep. Pharm. **22**, 733. — (5) Reimann's Färberzeitung 1874, 171 in Dingl. pol. J. **212**, 174.

procefs unterworfen zu werden; sodann wird das sogenannte *Carbonisiren* geschildert, bei der die halbwollenen Stoffe mit Schwefelsäure von 15° B., der man „Zuckersäure“ und Kochsalz zugesetzt hat, 1/2 Stunde unter Umlegen des Zeuges in Berührung gebracht, dann noch 1 1/2 Stunden ruhig in der Säure liegen gelassen, darauf die Säure durch Abtriefen entfernt, endlich das Zeug bei 45 bis 50° getrocknet wird. Nachher werden die Stoffe durch Sodalösung, schliefslich durch Wasser genommen.

Duclaux, Lechartier und Raulin (1) studirten die Verhältnisse, die für die *chemische Reinigung (Entkletten) der Wolle* die günstigsten sind. Die Entfernung der vegetabilischen Faser aus Wolle wird erreicht durch Tränken der Wolle mit verdünnter Schwefelsäure, Abschleudern der überschüssigen Säure, Erhitzen der Wolle auf höhere Temperatur, Waschen in alkalischen Bädern und Wasser. Die vegetabilische Faser wird leichter von der Säure angegriffen und zerstört, als die Wolle. Um die Wolle vor jeder Gefahr zu schützen, hat man dieselbe vor der Behandlung mit Säuren mit Salzen imprägnirt, wie Alaun, Zinnsalz u. s. w. Die oben genannten Chemiker aber fanden, dafs solche Salze den Angriff der Säure nicht mäfsigen und die Färbung der Wolle später sehr erschweren. — Um eine ganz gleichmäfsige Waare zu erhalten, ist es nöthig, den Ueberschufs an Säure aus der Wolle durch Centrifugen zu entfernen. — Höhere Temperatur beim Erhitzen und Concentration der Säure stehen in umgekehrtem Verhältnisse zu einander :

Temperatur des Trockenlocales	Säuremenge für 2 stündiges Verweilen im Trockenlocale	Säuremenge für 1/2 stündiges Verweilen im Trockenlocale
80°	1·5 bis 2 l auf 100 l Wasser	3 bis 7 l auf 100 l Wasser
110°	1 „ 3 l „ „ „	1·5 „ 4·5 l „ „ „
150°	1/2 „ 1 l „ „ „	1 „ 1·5 l „ „ „

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 337; Dingl. pol. J. 212, 65; vgl. Jahresber. f. 1873, 1109.

J. Persoz (1) bespricht die Schwierigkeiten, die bei der *Bleicherei von Wollengeweben* zu überwinden sind. Die schweflige Säure, welche gasförmig oder in wässeriger Lösung zum Bleichen Anwendung findet, verbindet sich mit den Farbstoffen zu ungefärbten Verbindungen. Die gebleichte Wolle enthält also schweflige Säure und mufs daher sehr sorgfältig behandelt werden, damit die schweflige Säure nicht ausgetrieben wird, die Farbstoffe wieder erscheinen. Die schweflige Säure selbst kann durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, vielleicht auch namentlich durch gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes in Schwefelsäure übergehen und diese übt natürlich einen Einflufs auf die späteren Operationen (Färben, Drucken), so wie auf das Gewebe selbst aus. Die Anwesenheit von schwefliger Säure wirkt störend auf die schwache Färbung, die man den gebleichten Geweben gewöhnlich durch Spuren von Anilinfarben giebt. Das Blau de Lyon (spirituslöslich) wird durch schweflige Säure nicht verändert; Nicholson's Alkaliblau wird durch schweflige Säure dunkler; Fuchsinviolett wird blau gefärbt; das Violett de Paris wird zuerst blau, nachher verschwindet es ganz; Anilinroth wird ganz entfärbt. Also Blau de Lyon und Fuchsinviolett widerstehen der schwefligen Säure am besten, sie sollte man zum Blauen der gebleichten Wolle benutzen. — Das zum Waschen benutzte Wasser hat den gröfsten Einflufs auf das Gewebe, bis jetzt giebt es kaum Mittel, um Störungen durch das Wasser in billiger Weise zu umgehen. — Sehr vorsichtig mufs man sein bei dem Leimen der Gespinnste. Jede Spur von Bleiverbindungen, die in die Schlichte kommt, bringt bedeutende spätere Störungen hervor. Zusatz von Paraffin zu der Schlichte ist durchaus zu vermeiden, Paraffin läfst sich später nicht mehr vom Gewebe entfernen. — Hat man Wollengewebe auf Walzen gewickelt, so darf man niemals mehrere solcher Walzen auf einander legen. Zwischen ihnen ist sonst das Gewebe an einer freiwilligen Ausdehnung oder Zusammenziehung

(1) Monit. scientif. [3] 4, 862.

gehindert und dadurch wird dasselbe verzogen. Die Rollen sollen möglichst auf den Kopf gestellt, müssen aber öfter umgekehrt werden, sonst zieht sich das Wasser an das eine Ende der Rolle und verursacht ein ungleichmäfsiges Trocknen, ein Fleckigwerden.

J. Persoz (1) spricht Seine Ansicht aus über die sehr verwerfliche *Ueberbeschwerung der Seide* beim Schwarzfärben, bei der man jetzt bis zu 300 Proc. fremder Stoffe in und auf der Seidenfaser ablagere. Die Faser wird dadurch wesentlich geschwächt, das Gewebe hat eine viel geringere Festigkeit, als die gut gefärbte Seide und ist sehr leicht der Selbstentzündung unterworfen. Da diese namentlich eintritt, wenn die Seide feucht in gröfseren dicht gepackten Massen der Luft dargeboten wird und wenn beim Färben die Eisenoxydulsalze nicht vollständig oxydirt waren, so übernehmen manche Versicherungsanstalten nur schwarze Seide, wenn nachgewiesen ist, dafs die Waare gut getrocknet, dafs beim Färben die Oxydation gut vollführt wurde und wenn die Seidenwaaren in höchstens 40 bis 50 kg schweren Packen durch Zwischenlagen von einander getrennt sind, so dafs die Luft gehörig kühlend wirken kann.

W. F. Gintl (2) berichtet über die *Appreturmittel* auf der Wiener Ausstellung 1873. Nach einer kurzen Schilderung der Fortschritte in der Kartoffel- und Weizenstärkefabrikation macht Gintl besonders aufmerksam auf die grofse Ausdehnung, die in neuerer Zeit die Stärkegewinnung aus Reis und Mais erlangt hat. Die Verwerthung des Klebers als Nahrungsmittel hat wenig Fortschritte gemacht. Aber der Kleber wird doch von den Stärkefabriken jetzt in trockener Form in den Handel gebracht und dient als Surrogat für Albumin im Zeugdruck. — In Bezug auf die Fabrikation von Albumin macht Gintl darauf aufmerksam, dafs das Blutalbumin bei Weitem noch nicht in solcher Menge hergestellt wird, als man das thun sollte. Die

(1) Monit. scientif. [3] 4, 1113. — (2) Officieller österr. Ausstellungsber. Heft 79 in Dingl. pol. J. 214, 221, 294.

Schwierigkeiten, die die Gewinnung eines ganz farblosen Albumins aus Blut macht, seien noch nicht ganz überwunden. Die gröfste Menge von Albumin wird daher heute noch aus den Eiern gewonnen. Die Hauptschwierigkeit dieses Industriezweigs ist die rationelle Verwerthung des Eigelbs. In dieser Beziehung hat nach Gintl's Mittheilung namentlich J. Hofmeier in Prag grofse Fortschritte gemacht, der nach einer nicht näher beschriebenen Methode ein gut conservirbares trockenes Eigelb in den Handel bringt. Die Blutkuchen von der Blutalbumingewinnung werden jetzt getrocknet an Dünger- oder Blutlaugensalzfabriken geliefert. Die aus Caseïn und Kleber hergestellten Albuminsurrogate finden bis jetzt keine sehr verbreitete Anwendung. — Die Schilderung der Leimfabrikation enthält nichts Wesentliches, was nicht schon in früheren Jahresberichten erwähnt wäre.

Laffitte (1) stellt *Appretur mit Gummi* in folgender Weise her. In einen Eimer destillirten oder möglichst weichen Wassers giebt man einige Handvoll Kleie, rührt um und läfst absitzen. In die klare Flüssigkeit bringt man das Gummi, man erhitzt damit, bis die Masse fadenziehend wird. So wird sie den gewöhnlichen Gummibädern zugesetzt. Man erhält so eine zitternde Gallerte, die eine vorzüglich glänzende und geschmeidige Appretur auf Geweben hervorbringt und diese, da sie unlöslich in Wasser ist, vor den Wasserflecken schützt.

A. Schultz (2) giebt eine genaue Anleitung zur *Fixirung von Farben durch Eisen und Thonerdebeizen auf Baumwolle*. Er berücksichtigt die Färbung mit Katechu, Anilinfarben, Chromorange, Alizarin u. s. w. Es ist nicht wohl möglich, aus den umfangreichen, durch viele praktische Recepte verdeutlichten Abhandlungen Auszüge zu geben.

Derselbe (3) giebt Vorschriften zum *Färben mit Indigo*.

(1) Monit. de la Teinture 1878, Octob.; Bull. soc. chim. [2] **31**, 40; Dingl. pol. J. **231**, 404. — (2) Monit. scientif. [3] **4**, 488, 588, 647, 652, 866. — (3) Monit. scientif. [3] **4**, 994 u. 1184.

Gros-Renaud (1) giebt an, dafs folgende *Chromoxydbeize* in ähnlicher Weise benutzt werden könnte, wie das Eisenoxydulacetat. 3 kg Kaliumdichromat werden mit 5 l heifsem Wasser und 3·33 kg Salpetersäure von 36° B. übergossen. Man setzt der Lösung allmählich ein Gemisch von 4 l Wasser und 0·75 l Glycerin (28° B.) zu. Nach der Reaction erhält man 10·5 l Flüssigkeit von 30° B., die nach einigem Stehen Salpeter auskrystallisiren läfst. Auf 1 l dieser Lösung wendet man 300 g dunkel geröstete Stärke als Verdickungsmittel an. Nach dem Bedrucken mit diesem Gemisch passirt man die Stärke durch ammoniakalisches Wasser und färbt nachher in gewöhnlicher Weise mit Farbholz, Alizarin u. s. w.

G. Welborn (2) fand, dafs das *Vandykeroth* aus basischem Bleichromat besteht.

E. Jacquemin (3) beobachtete, dafs *Wolle direct mit Chromsäure gelb gefärbt* werden kann. Er behandelt die Wolle zunächst bei 60° C. mit einer Lösung von 1 Th. Soda in 4 Th. Wasser, um ihr die letzten Spuren von schwefliger Säure zu entziehen. Nachher bringt Er die Wolle in ein 30° warmes Bad, welches 60 g Kaliumdichromat, 60 g Schwefelsäure (66° B.) in 40 bis 50 l Wasser enthält. In einigen Minuten ist die Wolle strohgelb, dunklere Nuancen verlangen längere Zeit und höhere Temperatur. Schliefslich wäscht man in fliefsendem Wasser. — Baumwolle färbt sich unter den angegebenen Verhältnissen nicht. — Auf der Wolle ist die Chromsäure im Stande, sich mit dem Bleioxyd des Bleiessigs zu verbinden, durch schweflige Säure zu Chromoxyd desoxydirt zu werden. Cochenillefarbstoff nimmt diese Chromsäurewolle nicht direct auf, aber Anilinfarben, Gelbholz, Krapp, Orseille, Rothholz u. s. w. vereinigen ihre Nuancen mit denen der Chromsäure. — Chevreul (4) weist darauf hin, dafs Er ähnliche Beobachtungen schon 1861 gemacht habe.

(1) Bull. soc. industr. de Rouen 1874, 56 in Dingl. pol. J. **212**, 237. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 953; Chem. Soc. J. [2] **12**, 1100. — (3) Compt. rend. **79**, 523; Dingl. pol. J. **214**, 76; Ann. chim. phys. [5] **2**, 335. — (4) Compt. rend. **79**, 525.

J. Dingler (1) in Augsburg fabricirt ein Grün, das aus Chromphosphat und Calciumphosphat besteht und welches seiner schönen Nuance und Billigkeit wegen alle Aufmerksamkeit verdient. Wagner nennt es in Seinem Jahresberichte für 1873 *„Dinglergrün."*

G. Köthe (2) arbeitete über Plessy's *Chromgrün*. Plessy schrieb vor, dafs man zur Erzeugung Seiner grünen Farbe in 10 kg siedendem Wasser 1 kg Kaliumdichromat lösen, zu dieser Lösung 3 l Calciumphosphat und endlich 1·25 kg Zucker zufügen sollte; nach Verlauf der stürmischen Reaction lagere sich am Boden des Gefäfses ein grüner Farbstoff ab. Diese Vorschrift war ungenau, weil Plessy nicht angab, was Er unter Calciumphosphat verstehe. Diese Unklarheit wollte Köthe beseitigen. Directe Versuche zeigten Ihm, dafs die oben vorgeschriebene Lösung von Calciumphosphat nicht etwa ein gesättigter Auszug aus Superphosphat sei, sondern dafs gute Resultate nur erhalten würden, wenn man unter Calciumphosphat die Lösung von Knochenasche in Salzsäure, die frei von freier Salzsäure sei, verstehe. Unter dieser Voraussetzung bekommt man ein Grün, in welchem Calciumphosphat, Chromphosphat und Wasser enthalten ist. Wendet man von der Lösung von Calciumphosphat nicht so viel an, dafs sämmtliches Chrom an Phosphorsäure gebunden werden kann, so hat die Farbe eine andere Zusammensetzung, sie enthält dann neben Chrom- und Calciumphosphat freies Chromoxydhydrat und Kaliumphosphat. Das Kaliumphosphat konnte nicht durch Wasser entfernt werden. Höchst wahrscheinlich ist dasselbe in Form eines Doppelphosphats in der Farbe enthalten. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtungen unterstützt. Eine Mischung von Kaliumdichromat, Zucker, Phosphorsäure und Wasser gestand, nach der Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, zu einer Gallerte. Löste man diese in wenig Salzsäure auf und versetzte die Lösung mit

(1) Dingl. pol. J. **212**, 582. — (2) Dingl. pol. J. **214**, 59; Chem. Centr. 1874, 738.

Alkalicarbonaten, so entstand, ehe die Flüssigkeit neutral war, ein körniger hellgrüner Niederschlag, in welchem neben Chromphosphat ein Phosphat der Alkalimetalle enthalten war. Diese Verbindungen werden im Laboratorium von K. Birnbaum, in welchem Köthe diese Untersuchungen durchführte, weiter studirt.

E. Fleischer (1) arbeitete über *Barytgrün*. Wenn man eine siedend heiſse Lösung von Kaliummanganat mit Chlorbaryum versetzt, so bekommt man einen körnigen, aber nicht krystallinischen Niederschlag von Baryummanganat. Diese Verbindung hat eine violette, fast blaue Farbe, läſst sich gut auswaschen und auf einem Filter sammeln. Bis auf dunkelste Rothgluth erhitzt verliert dieser Körper zuerst seine Farbe, er wird fast weiſs. Erhitzt man ihn aber bei Luftzutritt stärker, so wird die Substanz grün bis grünblau, bei Ueberschreitung der hohen Rothgluth aber wird die Farbe dauernd zerstört unter Reduction der Mangansäure. Kaliumpermanganatlösung giebt mit Chlorbaryum einen pfirsichblüthfarbenen Niederschlag, der indessen beim Erhitzen nicht grün wird, sondern sehr rasch die braune Masse liefert, in die auch schlieſslich das oben geschilderte Barytgrün überging. Am feurigsten wird die Farbe, wenn man Baryummanganat mit etwa 20 Proc. Baryumhydrat mischt und dann bei Luftzutritt glüht. Der Gehalt an freiem Baryt scheint die Farbenschönheit zu bedingen. — Die so erhaltene Farbe ist schöner als die nach Rosenstiehl (2) (Schmelzen von Baryumhydrat mit Kaliumchlorat und Manganperoxyd) und gleichmäſsiger, als die durch Schmelzen von Baryumnitrat mit Manganperoxyd dargestellte. Gegen Säuren und Alkalien ist diese neue grüne Farbe sehr beständig.

H. de Fontenay (3) untersuchte ein *ägyptisches Blau* aus den römischen Ruinen bei Autin. Die Substanz bildet kleine runde Bruchstücke von dem Umfange einer Kinderspielkugel,

(1) Archiv Pharm. in Dingl. pol. J. **211**, 320; Monit. scientif. [3] **4**, 926. — (2) Jahresber. f. 1864, 822. — (3) Compt. rend. **78**, 908; Ann. chim. phys. [5] **2**, 193; Dingl. pol. J. **213**, 84.

zelligem Gefüge, rauh im Anfühlen und im Mörser leicht zerreibbar. Das Pulver ist türkisblau, aber viel weniger schön, als das ganze Stück. Vor dem Löthrohr giebt es eine braune Fritte und die Reactionen des Kupfers. Säuren, selbst concentrirte, wirken nicht auf die Masse ein. Die quantitative Analyse ergab : Kieselerde 70·25 Proc., Kupferoxyd 16·44 Proc., Eisenoxyd und Thonerde 2·36 Proc., Kalk 8·35 Proc., Natron 2·83 Proc. Kobalt war nicht zu finden. — Es gelang Fontenay, diese Farbe künstlich nachzuahmen durch Erhitzung eines Gemisches von 70 Th. Sand, 15 Th. Kupferoxyd, 25 Th. Kreide und 6 Th. Soda. Man mufs sehr langsam die Temperatur auf 1000° steigern, darf diese nicht überschreiten, aber eine Zeit lang constant erhalten. Die Bildung der Farbe beginnt auf der Oberfläche und dringt allmählich ins Innere. Zuweilen bilden sich solche blaue Massen in Porcellanöfen zufällig.

A. Scheurer (1) wendet *Berlinerblau* zum Drucken und Färben in folgender Weise an. 100 Th. trockenes Berlinerblau, 50 Th. Weinsäure, 190 Th. Ammoniaklösung und 150 Th. Wasser werden vermischt. Die Lösung wird auf das Gewebe gebracht, beim Drucken nach Verdickung mit Tragantschleim. Nach dem Trocknen passirt man das Zeug durch ein Säurebad, in welchem sofort das Blau erscheint.

Ch. Benner (2) schildert ein Verfahren, um die feine *Vertheilung von Farben*, wie Ultramarin, Chromgrün u. s. w. zu erkennen. Die Farbe wird mit Wasser angerieben und der Brei mit Wasser so verdünnt, dafs 2 g Farbe auf 300 g Wasser kommen. In diese Flüssigkeit hängt man dann einen Streifen lockeren Zeuges (am besten Calico) und beobachtet, wie hoch die Farbe in diesem Streifen aufsteigt. Je höher dieselbe wandert, um so feiner ist das Pulver. Ultramarin läfst sich so leicht prüfen, weniger gut Chromgrün. Ein Gemisch von Ultramarin

(1) Bull. soc. Mulhouse 1874, 377 in Dingl. pol. J. **214**, 170. — (2) Bull. soc. Rouen 1874, **2**, 37 in Dingl. pol. J. **214**, 243.

und Chromgrün wandert nicht im Zeuge. Ockerfarben thun das erst, wenn sie fein geschlämmt sind.

Ein Arbeiter giebt folgende Vorschriften zur Herstellung von *Orseillefarben* (1). *Flüssige Orseillefarben* bekommt man, wenn man 136 kg der Flechten mit 545 l Ammoniak von 3 B. einen Tag und eine Nacht macerirt, darauf die Lösung sechs Wochen in geschlossenen Kesseln durch Dampf erhitzt, in denen sie jeden Tag etwa fünf Minuten lang gerührt wird bei offenem Deckel. — *Orseille-Paste* gewinnt man durch Behandlung von 22·68 kg Flechten mit 45·36 l Ammoniak von 8° B. Acht Tage lang erwärmt man dieses täglich einige Male gemischte Gemenge und fügt sodann zu der abgezogenen Lösung 9·072 kg Schwefelsäure und 90·720 kg Kochsalz. — *Orseille-extract* (Cudbear) fabricirt man wie Orseillepaste, nur fügt man der erhaltenen Lösung keine Schwefelsäure und Kochsalz zu, sondern verdunstet die Lösung einfach zur Trockne und pulvert den Rückstand. — *Orseilleblau* erhält man durch kaltes Digeriren von 45·36 kg Flechten mit 136·36 l Ammoniak von 6° B. während etwa 10 Wochen.

A. Rosenstiehl (2) stellte *Untersuchungen über die Krappfarbstoffe* an. Er isolirte die vier nach Schützenberger und Schieffert in dem Krapp enthaltenen Farbstoffe, Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin und Purpurinhydrat und untersuchte die Färbung durch diese einzelnen Farbstoffe, so wie das Verhältnifs, in dem diese Körper in chemischer Beziehung zu einander stehen. Das Alizarin reinigte Er durch Erhitzen mit schwach alkalischem Wasser auf 200° und nachheriges Umkrystallisiren. Alizarin, in destillirtem Wasser vertheilt, färbt die gebeizten Gewebe nur sehr wenig. Um die Beize zu sättigen ist es nöthig, dem Färbebade in Wasser gut zertheilte Kreide zuzusetzen und zwar wird die Färbung um so satter, je mehr sich der Kreidezusatz dem Verhältnifs nähert, dafs sich

(1) Monit. scientif. [3] 4, 1138. — (2) Compt. rend. 79, 680, 764; Bull. soc. chim. [2] 22, 571; Chem. News 30, 243; Dingl. pol. J. 214, 485.

Monocalciumalizarat bilden kann. Mit Thonerdebeizen bekommt man mit reinem Alizarin eine viel violettere Nuance, als mit gewöhnlichem Alizarin. — Das Pseudopurpurin ($C_{14}H_8O_6$) färbt nur in destillirtem Wasser vertheilt, da seine Calciumverbindung nicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, wie die Alizarincombination. Mit Thonerdebeizen giebt Pseudopurpurin ähnliche Nuancen wie Alizarin, mit Eisenbeizen liefert es ein Grauviolett. Die beiden Farben sind aber so unecht, dafs sie schon durch Seifenbäder geschwächt werden. Das Pseudopurpurin ist übrigens sehr unbeständig. Schon mit Alkohol von 90° Tr. oder mit Wasser siedend behandelt verwandelt sich das Pseudopurpurin nach wenigen Stunden in ein Gemisch von Purpurin ($C_{14}H_8O_5$) und Purpurinhydrat. Die hier eintretende Reduction verläuft ganz auf Kosten des Pseudopurpurins. Sie geht sogar noch weiter und liefert, wenn auch kleine Mengen, von Purpuroxanthin, einem mit Alizarin ($C_{14}H_8O_4$) isomeren Körper. Schneller verläuft diese Reduction, wenn man rohes Pseudopurpurin oder ausgewaschenen Krapp mit angesäuertem Wasser oder einer Alaunlösung behandelt. Da nun Garancine, Garanceux und Krappextracte aus dem Krapp durch Einwirkung von heifsen verdünnten Säuren dargestellt werden, so können sie kein Pseudopurpurin mehr enthalten, sein Vorkommen beschränkt sich allein auf die Krappblume und Kopp's Purpurin. Das Pseudopurpurin spielt also in der Färberei nur eine Rolle durch seine Verwandlung in Purpurin. — Das Purpurin, aus dem Pseudopurpurin durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° oder Sublimation gewonnen, färbt direct in destillirtem Wasser. Kreidezusatz wirkt schädlich, sobald mehr Kalk zugeführt wird, als dem Monocalciumsalz entspricht. Das Roth, welches Purpurin mit Thonerdebeizen liefert, wird im Seifenbad von seinem Violettstich befreit, das Violett mit Eisenbeizen verliert im Seifenbade an Intensität. — Das Purpurinhydrat hat Rosenstiehl sich dargestellt durch Fällen von Purpurin aus einer alkalischen oder alaunhaltigen Lösung durch Säuren. Seine Färbekraft unter Anwendung von kalkhaltigem Wasser ent-

spricht ganz der des Alizarins, nur sind die Farben nicht so beständig gegen das Licht. — Kein Krapproth, kein Fleurrosa ist mit Alizarin allein herzustellen, es ist dabei die Mitwirkung von Purpurin und dessen Hydrat nöthig. Mischungen von beiden lieferten Rosenstiehl genau die Farben, die man durch Krapp erhält. — Purpuroxanthin, das oben erwähnte Reductionsproduct des Pseudopurpurins, stellt man am leichtesten her durch Einwirkung von gewöhnlichem Phosphor auf eine alkalische heifse Lösung von Purpurin. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle filtrirt und dann mit Wasser gefällt. Das lebhaft gelb gefärbte Pulver löst sich in Alkohol, Benzin, Essigsäure, in Alkalien und in Alaunlösung. Aus letzterer scheidet es sich beim Erkalten wieder aus. Seine Verbindungen mit Kalk und Baryt lösen sich mit Orangefarben in Wasser. Beim Sublimiren liefert es Nadeln wie Alizarin. Thonerde- und Eisenbeizen werden von dem Purpuroxanthin nicht gefärbt. Das Purpuroxanthin ist mit dem Alizarin isomer und liefert wie dieses bei weiterer Reduction Anthracen. — Auch das von Lalande durch Oxydation des Alizarins erzeugte Purpurin unterwarf Rosenstiehl der Reduction. Er erhielt auch dabei Purpuroxanthin. — Rosenstiehl untersuchte auch die Oxydationsproducte von zwei weiteren Isomeren des Alizarins. *Chrysophansäure* lieferte in concentrirter Aetzlauge auf 195° erhitzt ein Product, das die färbenden Eigenschaften der Krappfarbstoffe besitzt. Es löst sich leichter in Weingeist als Chrysophansäure und scheidet sich aus dieser Lösung als dunkelrother krystallinischer Niederschlag ab. Dieser neue, mit dem Purpurin wahrscheinlich isomere Körper färbt Thonerdebeize granatroth, Eisenbeize schwach grünblau. — *Anthraflavinsäure* liefert beim Erhitzen mit Aetzlauge unter Violettfärbung der Flüssigkeit zwei Stoffe. Der eine löst sich in Benzin, färbt wie Alizarin, ist aber in Alaun unlöslich; der andere ist in Benzin schwer löslich, löst sich in Alkohol, ist in Alaunlösung schwer löslich, färbt Thonerdebeize wie Purpurin. Anthraflavinsäure liefert also zwei Isomere des Purpurins.

Nach Reimann's Färberzeitung (1) äufserte sich die „societé industrielle de Mulhouse" in Bezug auf die *Zukunft des Krappbaues* dahin, dafs man allerdings die Fabrikation des künstlichen Alizarins nicht unterdrücken würde, dafs aber trotzdem der Krappbau nicht nur nicht vermindert, sondern eher vermehrt werden müfste. Das künstliche Alizarin gebe andere Nuancen, als das natürliche, da letzteres Purpurin enthielte, künstliches Purpurin aber noch nicht bekannt sei. Zur Herstellung der gelblichen Nuancen werde man stets Krapp nothwendig haben. Es sei demnach eine Entwicklung der Alizarinindustrie und des Krappbaues zu erwarten.

A. Rieu (2) macht darauf aufmerksam, dafs der Kampf zwischen *künstlichem Alizarin und Krapp* ersterem besonders leicht gemacht würde durch grofse Gleichgültigkeit der Krappproducenten. Wenn man sich bemühen würde, durch sorgfältige Samenzucht u. s. w. einen möglichst alizarinreichen Krapp zu cultiviren, glaubt Er, würde das künstliche Alizarin in dem Kampfe unterliegen.

A. Romegialli (3) spricht in einer längeren Abhandlung über *Türkischrothfärberei* namentlich über die Rolle, welche die Thonerde-Oelsäureseife dabei spielt und kommt zu der Ansicht, dafs sich ein aus Alizarin, Fettsäure und Thonerde gebildeter Lack auf die Faser ablagere.

Für die von Leuchs in Vorschlag gebrachte *Zinkküpe* für Wollfärberei ist folgende Zusammensetzung (4) bewährt gefunden : Auf eine Küpe von 500 l löst man 30 Pfd. krystallisirte Soda in Wasser auf, rührt 2 Pfd. angeriebenen Indigo hinzu, wirft 15 Pfd. Zinkstaub in diese Flüssigkeit, rührt gut durch und vollendet die Mischung durch Zusatz von 15 Pfd. Ammoniakflüssigkeit und der Auflösung von $1^1/_2$ Pfd. Ammoniumcarbonat. Man läfst in der Küpe absetzen, erwärmt dann auf 50 bis 62 C. und kann auf der klaren Küpe sofort färben.

(1) Reimann's Färberzeitung 1873, Nr. 46; Dingl. pol. J. **211**, 246. — (2) Monit. scientif. [3] **4**, 92. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 256; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1296. — (4) Reim. Färberzeitung in Dingl. pol. J. **211**, 402.

J. Martenson (1) schlägt folgenden Weg ein, um ein haltbares *Lackmusextract* herzustellen. Man extrahirt Lackmus mit heifsem Wasser, dampft bis auf ein kleines Volum ein und fällt dann den Farbstoff in schmierigen Flocken durch Zusatz von 80procentigem Alkohol. Nach etwa 20 Stunden giefst man den Alkohol, der einen gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff aufgenommen hat, ab und löst die Flocken wieder in Wasser. Durch ihren Gehalt an Kaliumcarbonat färben diese die Lösung schwarzblau. Man versetzt nun mit Schwefelsäure bis zur Weinrothfärbung, kocht einige Minuten zur Austreibung der Kohlensäure und fügt darauf Kalkwasser zu bis zur deutlichen Blaufärbung. Nach 24 Stunden giefst man die geklärte Lösung ab, concentrirt auf ein kleines Volum, läfst das Kaliumsulfat auskrystallisiren, filtrirt die dickliche Lösung durch Baumwolle ab, versetzt sie sodann mit Glycerin und dampft auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne. In diesem Zustande hält sich das Extract beliebig lange.

O. Witt (2) theilt mit, dafs eine Classe von *neuen Farbstoffen* jetzt in den Handel käme, die von E. Croissant und L. Bretonnière (3) erfunden sei. Diese Farben sind nichts anderes als die Producte von Schmelzen verschiedener Kohlenhydrate mit Sulfhydraten der Alkalimetalle. In Wasser sind die hier gebildeten Alkalisalze der „Mercaptosäuren" löslich, aus der wässerigen Lösung werden sie durch Metallsalze, Kaliumchromat, Gummilösung u. s. w. gefällt. Die Farben besitzen, da ein Theil der Schmelze weitere Zersetzung erleidet, einen intensiven Mercaptangeruch. Die Färbung mit den Farben ist sehr einfach. Man tränkt das Gewebe mit der Lösung und bringt dann irgendwie die Farbe zum Coaguliren. Beim Zeugdruck bringt man irgend eine Metallbeize auf das Gewebe, fixirt dieselbe und färbt in der Farbflotte aus. Auch A. Ott (4)

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 194; Chem. Centr. 1874, 406. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1530 (Corresp.) u. 1746. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 42 in Dingl. pol. J. **211**, 404. — (4) Chem. News **30**, 170.

macht Mittheilungen über diese Farben. Die *Chem. News* (1) geben genaue Färbevorschriften.

E. Jacquemin (2) macht darauf aufmerksam, dafs die vegetabilische Faser zur *Färbung mit Anilinfarben* nicht allein durch das Animalisiren vorbereitet werden könnte, dafs auch die Verwandlung der Cellulose in Schiefsbaumwolle zu diesem Zwecke genüge. Indessen ist es in Bezug auf die Farbenaufnahme nicht gleichgültig, in welcher Form der Stickstoff in einer organischen Substanz enthalten ist. Oxamid konnte Jacquemin selbst beim Erwärmen auf 80° nicht mit Fuchsin färben.

W. Skey (3) macht darauf aufmerksam, dafs nicht allein amorphe chemisch präparirte Kieselsäure (4) im Stande sei, *Anilinfarben* zu absorbiren, sondern dafs auch reiner Quarz, Aluminiumsilicate, Silicate von Kalk und Magnesia, Thone (letztere namentlich bei Gegenwart von Salzen), Anilinfarben leicht aufnehmen. Carbonat und Sulfat von Calcium, Baryum u. s. w. üben keine absorbirende Wirkung auf Farbstofflösungen aus. Eine Reihe von Metalloxyden und Metallsulfiden wie die von Zink und Quecksilber nehmen die Farben aus Lösungen fort. Ebenso besitzen Harze, Fette und Paraffin Absorptionsvermögen für Anilinfarben.

Nach Böttger (5) dient eine etwas concentrirte Lösung von Fuchsin in einer alkoholischen Lösung von Schellack als *Goldlack für Leder*. Ein einmaliges Bestreichen von Leder mit diesem Lack ertheilt demselben Goldkäferglanz.

K. Kruis (6) stellte Versuche an um festzustellen, ob die Kupferverbindungen in den Mischungen für *Anilinschwarz* durch andere Metallsalze ersetzt werden könnten. Er fand, dafs ähn-

(1) Chem. News **30**, 180. — (2) Bull. soc. chim. [2] **21**, 487; Compt. rend. **78**, 1306; vgl. übrigens F. Kuhlmann, Jahresber. f. 1856, 821. — (3) Chem. News **30**, 45. — (4) Jahresber. f. 1870, 1285; f. 1871, 1111. — (5) Jahresber. des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1873, 17 in Dingl. pol. J. **212**, 531. — (6) Dingl. pol. J. **212**, 347; vgl. übrigens Lightfoot, Jahresber. f. 1872, 1076.

lich wie Kupfer Eisen und Mangan wirken, andere Metalle schwächer, dafs man aber das schönste Schwarz mit Cercombinationen erhielte. Kruis empfiehlt, das zweifach-schwefelsaure Cer anzuwenden. Man hat von diesem Salze nur den vierten bis fünften Theil nothwendig von der gewöhnlich angewandten Menge Schwefelkupfer. Das Cer-Anilinschwarz ist durchaus echt, greift die Faser nicht an. In den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, es erlangt erst volle Schwärze in einem schwach alkalischen Bade.

A. Kielmeyer (1) giebt folgende Vorschrift für *Anilinschwarz mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin.* 5 Th. Weinsäurekrystalle werden in 10 Th. kochendem Wasser, ebenso 4 Th. Kaliumchlorat in 12 Th. kochendem Wasser gelöst, die Lösungen mit einander vermischt, dann 20 Th. kaltes Wasser und 3 Th. Anilinöl zugesetzt. Nach Auskrystallisiren des Weinsteins zeigt die Lösung von chlorsaurem Anilin das spec. Gewicht 6·75° B. — Andererseits werden 14 Th. Wasser und 3 Th. engl. Schwefelsäure miteinander gemischt und nach dem Erkalten 7 Th. Ferrocyankalium in groben Stücken in die verdünnte Säure gehängt. Nach einigen Tagen hat sich die Bildung von Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoff vollzogen. Zu 100 Th. dieser Lösung giebt man 128 Th. Wasser und 20 Th. Anilinöl. — Mit diesen beiden Anilinlösungen erzeugt man nun Anilinschwarz, indem man 34 Th. chlorsaures Anilin, 12 Th. Ferrocyananilin, 34 Th. Wasser und 12 Th. Traganthschleim (128 g im Liter) mit einander mischt, auf das Gewebe bringt, dämpft, nachher in Wasserglas oder Seifebad behandelt. Die obige Vorschrift ist für eine Bodenfarbe eingerichtet, man kann sie aber leicht z. B. durch Zusatz von 9 Th. Stärke so verdicken, dafs sie auch als Eindruck oder Walzenfarbe dienen kann. — Auch Wehrlin und E. Schlumberger (2) beschäftigten sich mit diesen Salzen. Wehrlin stellte ferro- und

(1) Dingl. pol. J. **214**, 324. — (2) Bull. soc. indust. Mulhouse 1874, 386 u. 390 in Dingl. pol. J. **214**, 327.

ferridcyanwasserstoffsaures Anilin in fester Form dar. Durch Einwirkung von Weinsäure auf Ferrocyankalium erhielt Wehrlin eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure von 23° B. Trägt man in diese unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 50° Anilinöl mit der Vorsicht ein, dafs die Lösung schwach sauer bleibt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ferrocyanwasserstoffsaures Anilin in weifsen Blättchen aus, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet sich halten, aber sich schon bei 50° gelb, dann schnell dunkler färben. Das Salz reagirt neutral, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aldehyd und in Wasser. Mit Kaliumchlorat, Salmiak und Stärke vermischt liefert es ein vorzügliches Anilinschwarz durch einfaches Dämpfen; ebenso erhält man ein schönes Schwarz, wenn man ferrocyanwasserstoffsaures Anilin und chlorsaures Anilin mischt und mit Stärke verdickt. — Das Salz für sich mit Stärke verdickt aufgetragen und nach 24stündigem warmem Verhängen durch ein Bad von Kaliumdichromat genommen liefert ein ziemlich echtes Grau, beim Dämpfen ein unechtes Blau. Genau wie das ferrocyanwasserstoffsaure Anilin wurde auch die entsprechende Verbindung der Ferridcyanwasserstoffsäure erhalten. Dieses Salz bildet violettschwarze Blättchen, die in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in Alkohol, Aldehyd und Wasser leicht löslich sind. Es liefert ähnlich Schwarz, Grau und Blau wie die Ferrocyanwasserstoffverbindung. — E. Schlumberger stellt ferrocyanwasserstoffsaures Anilin her, indem Er 2 kg Anilinöl mit 2 kg Salzsäure (19° B.) vermischt, andererseits 2·4 kg Ferrocyankalium in 4·2 kg Wasser auflöst und nach dem Erkalten der letzteren Lösung auf 56° beide Flüssigkeiten mit einander vereinigt. Nach vollständiger Abkühlung erhält man einen Krystallbrei von ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin, dessen gesättigte Lösung nur 3·75° B. zeigt. Man erhält aus obigen Mengen 4·7 kg feuchtes Salz. — Das ferridcyanwasserstoffsaure Anilin läfst sich nach der angedeuteten Methode nicht erhalten. — Auch Schlumberger empfiehlt dieses ferrocyanwasserstoff-

saure Anilin für Anilinschwarz in ähnlicher Weise, wie Kielmeyer und Wehrlin.

E. Lauber (1) giebt folgende Vorschrift für *Anilingrau*. In 3·5 l Wasser löst man 625 g Kaliumchlorat, nach dem Abkühlen werden 6·5 l Gummiwasser (à 1 kg), 312·5 g Chlorammonium, 1500 g Kaliumchromtartratlösung von 30° B., 200 g Anilin und 1160 g Weinsäure zugesetzt, das Ganze tüchtig gerührt bis zum Auflösen sämmtlicher Salze. Die Lösung von Kaliumchromtartrat bekommt man, indem man in 3 l warmen Wassers 960 g Kaliumdichromat auflöst, die Lösung auf 35° R. abkühlt und dann unter Vermeidung von Erwärmung 1440 g Weinsäure fein gepulvert einträgt. An Stelle der als Reductionsmittel benutzten Weinsäure ließe sich zweckmäßig auch Zucker, Weingeist u. s. w. anwenden. Mit dem obigen Gemische werden die Stoffe unter der Vorsichtsmaßregel bedruckt, daß sie die Trockenplatten nicht berühren und daß sie diese nach vollendetem Druck rasch verlassen. Nach dem Druck werden die Stücke 48 Stunden lang in einen auf circa 32° C. erwärmten Raum gehängt, dann in fließendem Wasser eine Stunde gewaschen, getrocknet und appretirt. — Durch Verdünnung mit Gummiwasser lassen sich hellere Nuancen erreichen. Das Grau ist sehr echt, es erträgt alle Behandlungen des Alizarinroth, wobei nur die Zinnsalzpassage weggelassen wird.

M. Ballo (2) beobachtete die Bildung eines *Naphtalinfarbstoffes* beim Erhitzen von gleichen Molekülen Naphtylamin und Bromnaphtalin im offenen Kolben bis nahe zum Sieden. Die dunkelroth gefärbte Masse gab an Aether einen Farbstoff ab, der beim Verdunsten des Aethers in Form eines blauen Pulvers zurückblieb, welches sich in Alkohol mit violetter Farbe löste. Dieses Pulver ist das bromwasserstoffsaure Salz einer Base, die aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Ammoniak in

(1) Musterzeitung 1874, Nr. 1 in Dingl. pol. J. **211**, 490. — (2) Dingl. pol. J. **211**, 301.

Form von blauen Flocken gefällt wird. Diese Flocken in Alkohol gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure abgedampft liefern metallisch glänzende Salze der Base. — Die Natur der Base konnte Ballo noch nicht feststellen. Die Ausbeute ist sehr gering. Es ist gleichgültig, ob man auf 1 Mol. Naphtylamin 1 oder 2 Mol. Bromnaphtalin nimmt. Im zugeschmolzenen Rohre bildet sich der Farbstoff nicht, die Mitwirkung der Luft scheint nöthig zu sein.

A. Ott (1) schildert die technische Ausführung der Fabrikation von *künstlichem Alizarin* nach der Methode (2), welche Gräbe, Liebermann und Caro sich patentiren liefsen.

E. Lauber (3) giebt folgende Vorschrift zum *Färben mit künstlichem Alizarin*. In Wasser von 70° R. wird das Alizarin mit Zusatz von 1/2 bis 1 Proc. Kreide (je nach dem Säuregehalt des künstlichen Alizarins) eingerührt, hierauf die gekühkotheten, gewaschenen und ausgerungenen Stücke eingetragen. Nach 8 bis 10 Minuten, während welcher das Zeug in Bewegung gehalten bleibt, ist die Färbung vollendet. Dann werden die Stücke in warmem, hierauf in kaltem Wasser gewaschen, nachher ganz wie die Fleurs-Artikel behandelt, nur haben die Stoffe hier weniger Seifenpassagen nöthig. Das erste Seifen geschieht bei 45° R. mit 1/2 kg Seife pro 100 m Zeug und währt 45 bis 60 Minuten; ebenso das zweite; das dritte wird bei 60 bis 70° R. ausgeführt. Nach jeder Seife wird das Stück mehrmals gewaschen. Wenn das Zeug genügende Seifenpassagen durchgemacht hat, gelangt es 20 bis 30 Minuten in ein 25° R. warmes Bad, welches in 700 l Wasser 2 l Chlorkalklösung von 8° B. enthält. Nachher wird gewaschen, getrocknet, appretirt. Schwarze Muster erzeugt man mit Anilinschwarz.

Marx (4) veranlafste C. Fischer zu Versuchen über die Verwendbarkeit des *Cörulignons* im Zeugdruck. Der durch Be-

(1) Monit. scientif. [3] **4**, 1131. — (2) Jahresber. f. 1870, 571 u. 1242. — (3) Musterzeitung 1873, Nr. 45 in Dingl. pol. J. **211**, 157. — (4) Gewerbeblatt aus Würtemberg 1874, 85; Dingl. pol. J. **212**, 355.

handlung eines Theiles vom Buchenholztheeröle mit Kaliumdichromat und Weinsäure oder Eisenoxydsulfat von Reichenbach zuerst hergestellte und „*Cedriret*" genannte Farbstoff wurde in neuerer Zeit von Lettenmeyer als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Destillationsproducte von Holz gewonnen und von Liebermann, der verschiedene Derivate desselben herstellte, *Cörulignon* genannt. C. Fischer wandte das von Liebermann beschriebene Hydrocörulignon an, welches man beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Cörulignons mit Wasser bekommt. Mischt man diesen in Teigform erhaltenen Stoff mit druckrechtem Gummiwasser, druckt auf Seide oder Wolle und dämpft, so erscheinen die bedruckten Stellen farblos. Wäscht man dann das Verdickungsmittel aus und nimmt durch eine Lösung von Kaliumdichromat oder Eisenchlorid, so tritt an den bedruckten Stellen eine lebhafte Orangefärbung auf. Baumwolle läfst sich nicht so bedrucken.

Bibanow (1) untersuchte das Verhalten von *Farbstoffen gegen Reagentien.* Die Färbeproben stellte sich Bibanow, bis auf einige wenige, selbst her mit aus zuverlässiger Quelle stammenden Farben. Die Farbstoffe wurden in gewöhnlicher Weise auf Baumwolle, Wolle und Seide gebracht und in der Weise geprüft, dafs man Tropfen der Reagentien auf die Färbeproben brachte und die Veränderung der Farbe constatirte. Als Reagentien wurden benutzt : Essigsäure von 8° B., Salzsäure von 21° B., Salpetersäure von 30° B., Chromsäure in 20 Th. Wasser gelöst, Natronlauge von 21° B., gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit, Schwefelnatrium ($NaHS$) in 10 Th. Wasser gelöst, Chlorzinn ($SnCl_2$) in 10 Th. Wasser gelöst, Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) in 10 Th. Wasser gelöst, Chlorkalk in 10 Th. Wasser gelöst. Berücksichtigt wurden folgende Farben : Safranin, Magdalaroth, Hofmann's Violett, Violett aus Jodmethyl, Dimethylanilinviolett, Jodgrün, Dimethylanilingrün, Diphenylaminblau, Methyldiphenylaminblau, Phosphin, Cyanin. Die Resultate

(1) Monit. scientif. [3] 4, 509; Chem. Centr. 1874, 700 u. 717.

sind in Tabellen zusammengestellt, deren Wiedergabe hier der Raum nicht erlaubt.

In Reimann's Färberzeitung wird geschildert, wie man *Federn* (1) auf beiden Hälften verschieden *färbt*. Die Feder wird einfach straff gespannt, dann bis zu dem eine gerade Linie bildenden Kiel in die Farbflotte getaucht. Nachher wird die Feder gewaschen, umgespannt und nun die andere Federhälfte in die für sie bestimmte Farbflotte gebracht.

In Reimann's Färberzeitung (2) wird angegeben, wie man jetzt auf Wolle, Baumwolle, Seide u. s. w. *Ombrés färbt*. In Schattirungen färbt man Garne, indem man dieselben entweder allmählich, stufenweise in die Farbflotte einsenkt, oder indem man sie gleich ganz eintaucht und nun die Farbflüssigkeit allmählich abzieht, so dafs die Theile der Garnstränge allmählich aus der Flotte heraustreten.

Nach R. Böttger (3) erhält man eine vorzügliche *schwarze Tinte*, wenn man 1 Th. Pyrogallussäure, 3 Th. fein gepulvertes arabisches Gummi und 3 Th. neutrales vanadinsaures Ammoniak unter Zusatz einer entsprechenden Menge kalten Regenwassers in einer Porcellanschale zusammenreibt. Zur Gewinnung der Vanadinsäure schmilzt Böttger Eisenerze (Bohnerz) mit Salpeter und Aetznatron kurze Zeit, laugt mit Wasser aus, fällt durch vorsichtiges Zusetzen von reiner (untersalpetersäurefreier) Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben noch alkalisch reagirt, Kieselsäure und Thonerde aus, schlägt aus der filtrirten Lösung die Vanadinsäure durch Baryumnitrat nieder und scheidet endlich aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure die Vanadinsäure ab.

C. H. Viedt (4) spricht über *Anilintinten*. Rothe Tinte stellt man sich her durch Auflösung von 1 Th. wasserlöslichen Fuchsins in 150 bis 200 Th. siedenden Wassers. Wenn die

(1) Reimann's Färberzeitung 1874, Nr. 1 u. 2; Dingl. pol. J. **211**, 489. — (2) Reimann's Färberzeitung 1874, 137 in Dingl. pol. J. **213**, 175. — (3) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1871 u. 1872 in N. Rep. Pharm. **23**, 47. — (4) Dingl. pol. J. **214**, 167.

Tinte zu leicht fließt, setzt man eine Lösung von 3 Th. Gummi oder Dextrin in 6 Th. Wasser zu. — Blaue Tinte ist eine Auflösung von 1 Th. wasserlöslichen Anilinblaus (Bleu de nuit) in 200 bis 250 Th. Wasser. — Violette Tinte bereitet man durch Lösung von 1 Th. wasserlöslichen Blau-Violett-Anilins in etwa 300 Th. Wasser. Sehr empfindlich ist diese Tinte gegen gewöhnliche Copirtinte aus Blauholzextract, Alaun, Kupfervitriol, Schwefelsäure und Glycerin. Taucht man eine Feder, welche schon für Copirtinte diente, in die obige violette Anilintinte, so werden die Schriftzüge sofort blaſs und körnig. — Grüne Tinte erhält man durch Lösung von 1 Th. Jodgrün in 100 bis 110 Th. Wasser. — Gelbe Tinte stellt man am besten durch Auflösung von 1 Th. Pikrinsäure in 120 bis 140 Th. Wasser her. — Viele von diesen billigen Tinten kommen unter pompösen Namen zu Schwindelpreisen in den Handel. — Als Copirtinten sind sie nicht zu empfehlen. Allerdings sind die Schriftzüge in Wasser löslich, lassen sich also auf ein feuchtes Papier abklatschen, aber die Schrift ist in der Regel nicht stark genug, um deutliche Copie zu erlauben. Macht man die Schriftzüge zu dick, so bekommen sie beim Trocknen den bekannten Metallglanz der Anilinfarben. — Statt der Tintencartons schlägt Viedt vor, soll man den Reisenden in Gelatinekapseln eingeschlossenes Anilinfarbenpulver geben, welches viel besser zur raschen Herstellung von Tinte dient. — An dem metallischen Reflex des Trockenrückstandes sind Anilintinten von anderen Tinten leicht zu unterscheiden.

Photographie.

E. Sell (1) construirte eine Lampe für photographische Zwecke, in welcher *Schwefelkohlenstoff in einer Atmosphäre von Stickoxyd* verbrennt. Der Schwefelkohlenstoff befindet sich in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1582.

einer doppelwandigen Glaskugel, bei der der Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen mit Wasser angefüllt ist. Durch einen Docht wird der Schwefelkohlenstoff der Flamme zugeführt, welche in einem Cylinder brennt, in den durch einen seitlichen Ansatz das Stickoxyd aus einem Gasometer zugeführt wird. Die Flamme ist blendend weifs, ihr Spectrum sehr reich an blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, ihre chemische Wirkung sehr bedeutend, so dafs bei verhältnifsmäfsig kurzer Expositionszeit vortreffliche Photographien mit ihr zu erzeugen sind. — Auch Delachanal und Mermet (1) beschäftigten sich mit diesem Gegenstande.

Engelmann (2) erzeugt *weifse brillante Photographieen*, die namentlich reich an Halbtönen sind, in der Weise, dafs Er auf die lichtempfindliche Platte das Bild in der Camera während der ersten Hälfte der Exponirzeit durch eine mit Hülfe von Oel etwa durchsichtig gemachte Mattscheibe, erst während der zweiten Hälfte der Zeit voll auffallen läfst. Er bekommt so auf der Platte zwei sich deckende Negative, die beim Copiren gleichzeitig auf das Positiv übertragen werden und hier die schroffen Uebergänge von Licht zu Schatten mildern.

J. Schnaufs (3) erkannte, dafs *gelbe Flecke auf Photographieen* durch ein basisches Eisensalz hervorgebracht waren. Er vermuthet, dafs dieselben von zufällig auf das Bild gestaubtem oder gespritztem Eisenvitriol herrühren.

C. F. Benneder (4) gründet ein *Photocopirverfahren* auf die bekannte Thatsache, dafs ein Gemisch von Kaliumdichromat und Gelatine im Licht unlöslich in Wasser wird. Er erzeugt auf einem mit solchem Gemisch überzogenen Papier durch Beleuchtung unter einer Zeichnung zunächst ein Negativ und benutzt dieses zur Herstellung von Prositiven, deren Färbung Er durch Zumischung von Farben zu dem lichtempfindlichen Gemische variiren kann.

(1) Compt. rend. **79**, 1078. — (2) Photographische Correspondenz in Dingl. pol. J. **211**, 405. — (3) Photogr. Arch. 1874, 126 in Dingl. pol. J. **213**, 176. — (4) Dingl. pol. J. **211**, 49.

F. Fink (1) stellt *Photostereotypplatten* her, indem Er eine etwa 1·5 Linien starke Schicht des lichtempfindlichen Gemisches von Kaliumdichromat und Gelatine unter dem Original dem Lichte aussetzt, dann das entstandene Relief durch Waschen mit Wasser isolirt, darauf von dem Negativ in gleicher Weise ein Positiv herstellt, dieses in Gyps abklatscht und die Gypsmatrize endlich mit Blei ausgiefst.

(1) Dingl. pol. J. **211**, 318.



Mineralogie.

Allgemeines.

C. Rammelsberg (1) giebt eine historische Uebersicht der in Poggendorf's Annalen seit fünfzig Jahren publicirten Arbeiten aus dem Gebiete der *Mineralchemie*.

A. Frenzel (2) veröffentlicht ein mineralogisches Lexicon für das Königreich *Sachsen*.

J. A. Tanner (3) wies *Indium* in Erzgemengen nach, welche wesentlich aus Zinkspath mit viel Kieselzink bestanden. Eine Probe aus Wythe County, Virginia, gab eine sehr schwache Linie, eine andere aus Leadvale, Tennessee, aber eine deutlichere Reaction.

Ueber die Bildung erzbegleitender Mineralien siehe unter Geologie (Gänge).

Elemente.

A. Guyard (H. Tamm) (4) beschreibt unter dem Namen *Sulfuricine* oder *Silex sulfuricin* ein griechisches Mineral, welches

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 361. — (2) Leipzig 1874; Jahrb. Min. 1874, 424. — (3) Chem. News **30**, 141. — (4) Bull. soc. chim. [2] **22**, 61.

mit Schwefel und freier Schwefelsäure imprägnirt ist. Eine Analyse ergab Ihm:

SO_3	S	H_2O	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Summe
6·80	4·10	6·10	80·38	1·25	0·43	8·57	0·37	100 [1].

[1]) Die Summirung ergiebt 98·00.

Nach G. vom Rath (1) findet sich *Graphit* theils derb, theils Kalkspath mit einer 0·2 bis 0·5 mm dicken Rinde überziehend in Klüften eines mitteldevonischen Kalks im Districte Wildewiese, oberes Röhrthal, Westfalen. — K. John (2) analysirte einen *Graphit*, der sich mit Eisenkies und Brauneisen bei Dobschau, Gömörer Comitat, Ungarn, vorfindet. Derselbe ist an der Luft auffallend leicht veraschbar und nähert sich hierin dem Anthracit, ein Verhältniſs, welches sich vielleicht durch den Namen *Graphito-Anthracit* fixiren lieſse:

C	X [1])	H_2O	Summe
64·02	31·13	4·85	100.

[1]) Asche. — Auſserdem 1·38 Proc. Fe_2O_3.

F. A. Genth (3) referirt über eine von P. Knabe herrührende Notiz, nach welcher der Harvey Gang im Silver Star Districte, Montana, von in Dolomit aufsetzendem *Graphit* mit 2·1 Proc. Silber gebildet wird.

A. Schrauf (4) bespricht einen *Diamanten*, der optisch einaxig ist. Der Grund dieser Anomalie ist vermuthlich auf den Umstand zurückzuführen, daſs ein zweiter, lichtbraun gefärbter Krystall eingewachsen ist.

B. Silliman und A. P. Marvine (5) beschreiben die Lagerungsverhältnisse der Tellurerze von der Red-Cloud-Grube, Colorado. Die Erze, *gediegenes Tellur*, Sylvanit und goldhaltiger Hessit kommen in Adern von der Mächtigkeit zwischen wenigen Centimetern und mehreren Metern an Stellen vor, an denen trachytische und porphyrische Gänge, vermuthlich jünger als Trias, metamorphische Gesteine durchsetzen. Begleitet

(1) Jahrb. Min. 1874, 521. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 245. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 365. — (4) Min. Mitth. 1873, 289. — (5) Sill. Am. J. [3] 8, 25.

werden die Erze von Hornstein, derbem Quarze, etwas Feldspath, stark zersetztem Eisenkies, selten Kupferkies und Zinkblende. Gediegenes Gold tritt nur als Zersetzungsproduct der Telluride auf. Das gediegene Tellur erwies sich frei von Selen und enthielt nur Spuren von Gold.

Nach H. J. Burkart (1) findet sich *Arsen* auf einem Silbererzgange der Grube San Augustin im Revier la Pechuga, östlich von Zimapan, Mexico, nierenförmig in Kalkspath.

A. Carnot (2) schildert ein Vorkommen von *gediegenem Wismuth*, das mit Wismuthglanz, Bismuthit, Eisenkies, Brauneisen, Wolfram- und Bleimineralien auf einem Quarzgange bei Meymac, Corrèze, Frankreich, bricht. Einer späteren Publication (3) entnehmen wir die folgende Analyse :

Bi	Pb	Fe	Sb	As	S	Summe
99·00	0·41	0·10	0·15	0·09	0·06	99·81.

H. J. Burkart (4) beschreibt gediegenes Wismuth von mehreren Orten im Territorium von Colorado, und dasselbe Mineral, sowie andere Wismutherze nach den Angaben A. del Castillo's aus Mexico.

A. Frenzel (5) fand *Zinn* in kleinen Blättchen mit Wismuthspath (6) von Mexico.

G. vom Rath (7) und A. Schrauf (8) beschreiben Krystallbildungen an galvanisch dargestelltem *Kupfer*, der Erstere Zwillinge der Combination O.6O6, der Letztere solche mit den Flächen O.3O3.

A. H. Church (9) analysirte quecksilberreiche *Silber*stufen von Allemont, Dauphiné.

(1) Jahrb. Min. 1874, 594. — (2) Compt. rend. **78**, 181; Ann. chim. phys. [5] **1**, 403 u. **2**, 454; Dingl. pol. J. **211**, 347; vgl. diesen Jahresber. unter Wismuthglanz, Wismuthocker, Bismuthit, Arsenkies, Wolfram, Scheelit, Meymacit. — (3) Compt. rend. **79**, 477. — (4) Jahrb. Min. 1874, 29. — (5) Jahrb. Min. 1873, 802. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1205. — (7) Pogg. Ann. **152**, 24. — (8) Min. Mitth. 1873, 290. — (9) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 715; vgl. hierzu die Bemerkungen A. Kenngott's, der in A. den Quecksilbergehalt zu 16·15 corrigirt und Ag_6Hg annimmt, welchem Ag_3Sb in verschiedenen Mengen beigemengt ist; Jahrb. Min. 1875, 54.

A. Blätterig auf Kobaltblüthe. — B. Dendritisch auf Kobaltblüthe.

	Ag	Hg	Sb [1])	Summe	Spec. Gew.
A.	71·69	26·15	12·16 [2])	100	11·10
B.	73·39	18·34	8·27	100	10·05.

[1]) Mit einer Spur As; aus der Differenz bestimmt. — [2]) Soll vermuthlich 2·16 heifsen: die Summirung ergiebt 110. Der Referent.

Nach H. J. Burkart (1) findet sich *Platin* in zersetztem Eisenkies und Strahlkies bei Xacala, nördlich von Zimapan, Mexico.

A. Frenzel (2) analysirte *Eisenplatin* aus Rufsland:

Pt	Fe	Cu	X [1])	Spec. Gew.
76·97	10·97	1·04	1·45	14·92 bei 15°.

[1]) Unlösliches.

Auf die Bestimmung der übrigen Bestandtheile (Platinmetalle) wurde verzichtet.

Minard (3) beschreibt die Lagerungsverhältnisse des zu Misamis, Insel Mindanao, Philippinen, gewonnenen *Goldes*, das nur selten in Quarzgängen gefunden wird, meist auf secundärer Lagerstätte, auf der es von Platin, Blei (?), Magneteisen, Eisenglanz und Zirkon begleitet ist.

Telluride, Selenide, Arsenide, Arseno-Sulfuride, Sulfuride.

A. Frenzel (4) analysirte ein *Tellurwismuth*, für welches als Fundort Oravitza, Banat, angegeben war:

Bi	Te	S	Se	Summe
59·33	35·92	4·26	Spur	99·51.

Eine spätere Notiz E. Döll's (5) bestätigt die Angabe des

(1) Jahrb. Min. 1874, 594. — (2) Jahrb. Min. 1874, 684. — (3) Bull. soc. geol. [3] 2, 408. — (4) Jahrb. Min. 1873, 799. — (5) Min. Mitth. 1874, 91.

Fundortes und giebt als näheren die Grube Theresia im Wadarnagebirge, Oravitzaer Bergrevier, an.

B. Silliman (1) rechnet ein Tellurmineral von der Red-Cloud-Grube, Colorado (2), nicht wie bisher geschah, zum Petzit, sondern wegen seines geringen Goldgehaltes zum *Hessit* (3). Spec. Gew. = 8·6. Die Analyse ergab 6·40 bis 7·131 Au neben 50·90 bis 51·061 Proc. Ag. Der gleichzeitig brechende *Sylvanit* enthielt Gold und Silber im Verhältnisse von 1·7 : 1.

F. A. Genth (4) publicirt zwei Analysen des *Tetradymits* von Uncle-Sam's Grube im Highland-District, Montana. Das Mineral tritt theils breitblätterig (A.) in Begleitung von Quarz und Gold, theils kleinschuppig in Dolomit (B.) auf, oft zu Montanit (5) oxydirt.

	X[1])	Au	Bi	Cu	Fe	Te[2])	Se	S	Summe	Sp. Gew.
A.	0·05	0·21	60·49	Spur	0·09	34·90	Spur	4·26	100	7·332
B.	0·58	—	59·24	0·47	—	34·41	0·14	5·16	100	7·542.

[1]) Quarz. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

Derselbe (6) beschreibt und analysirt eine weitere Reihe nordamerikanischer Tellurmineralien. Für *Altait* giebt Er zwei neue Fundorte, die King's Mountain-Grube in Gaston County, Nordcarolina, und die Red-Cloud-Grube in Colorado an. Am ersteren Fundorte tritt Altait mit Gold, Bleiglanz, Kupferkies, Antimonfahlerz, Eisenkies, selten mit Nagyagit und einem dem Fuchsit ähnlichen Minerale auf, aber in zu geringer Menge, um eine quantitative Analyse zu ermöglichen. Mitunter ist er so innig mit Bleiglanz verwachsen, dafs die Spaltungsrichtung des einen Minerals zugleich die des anderen ist. In Colorado findet sich Altait mit gediegenem Tellur, Sylvanit, Eisenkies, Eisenspath und Quarz. Die Analysen 1 und 2 beziehen sich auf Spaltungsstücke. — *Hessit* und *Petzit* finden sich auf der Red-

(1) Sill. Am. J. [3] 8, 25. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1228. — (3) Vgl. hierzu die Arbeit von F. A. Genth. — (4) J. pr. Chem. [2] 10, 357; Jahrb. Min. 1875, 187. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1142. — (6) J. pr. Chem. [2] 10, 355; Jahrb. Min. 1875, 188 u. 314.

Cloud-Grube in allen möglichen Uebergängen zu einander, wonach die Bemerkung Silliman's (1) zu modificiren sein würde. Am seltensten ist der reine Hessit (Nr. 3 und 4) von beinahe schwarzer Farbe und Hohlräumen, welche mit kleinen Kryställchen von Baryt und Eisenkies überzogen sind. Nr. 5, 6 und 7 sind güldische Hessite, Nr. 8 und 9 Petzite. Die Analysen führen auf folgende Atomverhältnisse :

		Au	:	Ag	:	Te
5 u. 6	=	1	:	32·7	:	34·3
7	=	1	:	7	:	8·2
8 u. 9	=	1	:	3·1	:	4·2

und es ist demnach die betreffende Gruppe von Mineralien als eine Verbindung von (Ag, Au) Te aufzufassen, in welcher Formel sich Au und Ag in unbestimmten Verhältnissen vertritt. Freilich liefern die Analysen ohne Ausnahme einen kleinen Ueberschufs an Te. — Für *Sylvanit* ist die Red-Cloud-Grube der erste authentische Fundort in den Vereinigten Staaten. Er kommt theils derb mit ausgezeichneter Spaltbarkeit, theils in den bekannten schriftähnlichen Aggregaten vor, immer aufs Innigste mit Eisenkies gemengt. Die Analysen führen auf folgende Atomverhältnisse :

		Au	:	Ag	:	Te	(Au, Ag)	:	Te
10	=	1	:	0·96	:	6·98	1	:	3·6
11	=	1	:	0·91	:	7·29	1	:	3·8
12	=	1	:	0·84	:	6·45	1	:	3·5.

Calaverit kommt als äufserste Seltenheit auf der Red-Cloud-Grube vor, so dafs zur Analyse Nr. 13 und 14 nur sehr wenig Material verwendet werden konnte. — Als Zersetzungsproducte finden sich auf der Red-Cloud-Grube vermuthlich tellurs. Silber neben Montanit, auf der Iron-Rod-Grube im Silver Star-Districte, Montana, nach einer von P. Knabe herrührenden Notiz auch ein tellurs. Kupferblei.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1231.

	Te	Se	Bi	S	Au	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1 =	37·99	—	—	—	0·19	0·62	0·06	60·22	0·48	0·15	0·19	99·90	8·060
2 =	37·51	—	—	—	0·16	0·79	0·06	60·53	0·33	0·04	0·32	99·74	
3 =	37·86	—	—	—	0·22	59·91	0·17	0·45	1·35	Spur	—	99·96	8·178
4 =	38·07 [2])	—	—	—	0·20	60·19	0·16	0·18	1·20	Spur	—	100	
5 =	37·60	—	—	—	3·31	59·68	0·05	—	0·15	—	0·18	100·97	8·789
6 =	36·74	—	—	—	3·34	59·83	0·06	—	0·21	—	0·13	100·31	
7 =	34·91	—	—	—	13·09	50·56	0·07	0·17	0·36	0·15	0·70	100·01	8·897
8 =	33·49	—	0·41	—	24·10	40·73	Spur	0·26	0·78	0·05	0·62	100·44	9·010
9 =	32·97 [2])	—	—	—	24·69	40·80	Spur	—	1·28	0·21	0·05	100	9·020
10 =	56·31	Spur	—	1·82	24·83	13·05	0·23	—	3·28	0·45	0·32	100·29	7·943
11 =	54·60	Spur	—	4·44 [2])	23·06	11·52	0·57	—	4·84	0·11	0·86	100	
12 =	58·87 [2])	Spur	—	1·05	25·67	11·92	0·21	0·46	1·17	0·06	0·59	100	
13 =	57·67	—	—	—	40·59	2·24	Spur	—	Spur	—	—	100·50	—
14 =	57·68 [2])	—	—	—	39·76	2·56	Spur	—	Spur	—	—	100	—

[1]) Quarz. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

H. J. Burkart (1) veröffentlicht einige ergänzende Notizen über das von C. Rammelsberg (2) analysirte, von A. del Castillo mit dem Namen *Tapalpita* belegte *Tellurwismuthsilber* aus Mexiko.

A. Stelzner (3) giebt Nachricht über die *Selenblei*gänge von Cacheuta bei Mendoza, argentinische Republik. Sie setzen in einem trachytischen Gesteine auf. Die aufserordentlich reiche Silberführung verschwand in der Tiefe.

H. J. Burkart (4) publicirt eine von A. del Castillo herrührende Notiz, nach welcher der Letztere angeblich ein *Selenwismuthzink* entdeckt hat. Das Mineral stammt vermuthlich aus dem mexikanischen Bergwerksdistrict Guanaxuata, ist bleigrau, derb, unvollkommen blätterig, ins Faserige übergehend; Härte = 2, spec. Gew. = 5·15. Von einer sehr geringen nach Europa gelangten Menge (1 g) lieferte C. Rammelsberg eine Partialanalyse mit folgendem Resultate :

Bi	Se	Zn (?) Fe	Summe
65·4	16·7	2·8	84·9.

Nach A. Frenzel (5) enthält das Mineral gar kein Zink und ist vielmehr als *Selenwismuthglanz* zu bezeichnen. Seine Analyse ergab die Werthe A, während unter B die der Formel $2\,Bi_2Se_3 + Bi_2S_3$ aufgeführt sind :

	Bi	Se	S	Summe	Spec. Gew.
A.	67·38	24·13	6·60	98·11	6·25 bei 21°
B.	68·65	26·07	5·28	100	—

P. Groth (6) beschreibt eine Reihe von Krystallen des *Speiskobalts,* die aufser holoëdrischen Formen auch pentagonalhemiëdrische $\left(\frac{\infty O 3}{2}, \frac{\infty O 5}{2}, \frac{\infty O 10}{2}, \left[\frac{m O n}{2}\right]\right)$ zeigen. Es stimmen mit dieser krystallographischen Eigenschaft die thermoelektrischen

(1) Jahrb. Min. 1874, 30. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1190. — (3) Min. Mitth. 1873, 254. — (4) Jahrb. Min. 1874, 225. — (5) Jahrb. Min. 1874, 679. — (6) Pogg. Ann. 152, 249; Jahrb. Min. 1874, 974.

Erscheinungen überein, welche Groth an mehreren Krystallen nachwies.

A. Carnot (1) analysirte drei Proben eines wismuth- und kobalthaltigen *Arsenkieses* von Meymac, Departement Corrèze.

1. Krystallinische Masse; 2. und 3. Krystallfragmente.

	Fe	Bi	Pb	Co	Sb	As	S	X[1])	Y[2])	Summe
1.	31·90	1·62	0·10	0·16	1·70	40·15	16·34	6·10	1·93	100
2.	30·21	4·13	Spur	0·76	1·90	39·96	15·92	4·90	2·22	100
3.	28·71	6·58	0·10	1·07	1·50	39·30	14·60	5·70	2·44	100.

1) Gangmasse. — 2) Wasser und Verlust.

Das Mineral enthält aufser unwägbaren Spuren von Gold etwas Silber (8 g in 100 kg).

J. Rumpf (2) beschreibt den *Arsenkies* vom Leyerschlag in der Zinkwand bei Schladming. Zahlreiche Messungen ergaben das Axenverhältnifs 1·4933 : 1 : 1·7702, den Säulenwinkel = 67°37′, für $\bar{P}\infty$ = 58°55′24″, für $\breve{P}\infty$ = 80°18′. Als Zusammensetzung wurde gefunden:

S	As	Fe	Ni	Summe	Spec. Gew.
21·06	45·23	34·18	0·29	100·76	5·89 bei 19°.

Beigefügt sind der Arbeit Schilderungen der Paragenesis der Minerale der Zinkwand. Dieselbe besteht aus Glimmerschiefer, der local in Hornblendeschiefer und in Quarzschiefer übergeht und neben Magnetkies und Granat Eisenkies als accessorischen Bestandtheil enthält. Durch locale Anhäufung des letzteren bilden sich in Abständen Lager, die wegen ihrer schon in grofser Entfernung merkbaren Auswitterung den Namen „Branden“ führen. Einzelne dieser Lager führen neben Eisenkies auch Kupferkies, Bleiglanz und Fahlerz; die gesuchtesten Erze, Rothnickelkies und Speiskobalt mit Gersdorffit, Arsenkies, seltener Wismuth und Arsen, stellen sich aber dort ein, wo Kalkspathgänge die Lager durchsetzen.

Nach A. Guyard (3) (H. Tamm) besteht ein Mineral-

(1) Compt. rend. 79, 479; vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (2) Min. Mitth. 1874, 178 u. 231; Jahrb. Min. 1874, 976. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 61.

aggregat unbekannten Fundorts aus 35 Proc. eines *Arsenschwefelnickels* neben 65 Proc. Chromeisen.

F. Klocke (1) beschreibt *Eisenkies*krystalle der Combination ∞O∞.O, welche sich auf Klüften eines zersetzten Granits bei Freiburg im Breisgau vorfinden und welche nach einer Axe stark verlängert sind, so dafs eine quadratische Monstrosität entsteht. Dabei tritt die weitere Anomalie ein, dafs das Hexaëder nur mit den vier der Verzerrungsaxe parallel liegenden Flächen entwickelt ist, während die beiden nach oben und unten begrenzenden Flächen fehlen.

Nach H. Credner (2) tritt im Granulit des Eichberges, 2 km von Niederstriegis bei Rofswein ein 0·3 bis 0·5 m mächtiger *Antimonglanz*gang auf. Das Mineral ergab 70·05 Proc. Antimon (die Formel verlangt 71·77 Proc.).

J. B. Meader (3) berichtet über einen Quarzgang mit reichlichem *Wismuthglanz* neben Wismuthocker und etwas Eisenkies, der in Beaver County, Utah, entdeckt worden ist. — A. Carnot (4) fand in einem rhombisch krystallisirenden *Schwefelwismuth* von Meymac, Departement Corrèze (5), folgende Stoffe :

Bi	Pb	Cu	Fe	Sb	As	S	X[1])	Summe	Spec. Gew.
78·40	0·75	0·40	0·53	0·85	3·10	14·25	0·90	99·18	6·60.

[1]) Gangmasse. Aufserdem mitunter Spuren von Co, aber kein Te oder Se.

Anstatt auf 2 : 3 führt das Verhältnifs von Bi + As : S auf 40 : 44, eine Abweichung, welche vielleicht auf Beimengung metallischen Wismuths zu beziehen ist. Carnot giebt die Formeln:


$46\,BiS + 2\,(Pb, Cu_2, Fe)S + 3\,(Sb_2, As_2)S_3$ oder :


$16\,(Bi, Pb, Cu_2, Fe)S + (Sb_2, As_2)S_3$.

A. Frenzel (6) analysirte ein im Gemenge mit Kupferkies und einem erdigen Minerale auftretendes *Weifskupfererz* von der Grube Lorenz Gegentrum zu Halsbrücke bei Freiberg :

(1) Separatabdruck aus Berichte der naturforschenden Ges. zu Freiburg 6. — (2) Aus Sitzungsber. der naturforsch. Ges. in Leipzig in Berg. Hütt. Ztg. 1874, 276; Jahrb. Min. 1874, 740. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 310. — (4) Compt. rend. 79, 303. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (6) Jahrb. Min. 1873, 785.

Cu	Fe	Co	S	Summe
10·75	40·47	2·61	44·83	98·66.

Es würden diese Zahlen auf das Verhältnifs R : S = 2 : 2·98 führen oder auf die Formel R_2S_3.

A. Sadebeck (1) liefert eine krystallographische Monographie des *Bleiglanzes.*

A. Stelzner (2) beschreibt *Silberkupferglanz* (*Strohmeyerit*), welcher das Haupterz einer Grube an der Hoyada im Norden der Provinz Catamarca, Argentinische Republik, bildet. Derselbe findet sich theils mit etwas Kupferkies und Bleiglanz in Ziegelerz eingewachsen, theils im Innern von Knollen, die äufserlich aus Kieselmalachit mitunter mit etwas Weifsbleierz bestehen. Eine von Siewert ausgeführte Analyse ergab :

Ag	Cu	S	X[1])	Summe	Spec. Gew.
52·60	31·61	14·38	1·07	99·66	6·15 bis 6·19.

1) Unlöslicher Rückstand.

R. F. Smith (3) analysirte eine *Zinkblende,* die mit Antimonglanz zu Glendinning, Dumfriesshire, England, bricht.

Zn	Sb	Fe	$CaCO_3$ [1])	S	X[2])	Summe
62·84	1·12	0·49	1·95	32·50	1·10	100.

1) Gangart. — 2) Unlösliches und Verlust.

N. v. Kokscharow (4) bestätigt durch Messungen an *Kupferkies*krystallen von der Grube Victoria bei Müsen das von Haidinger angegebene Axenverhältnifs : Hauptaxe : Nebenaxen = 0·98522 : 1.

G. vom Rath (5) beschreibt einen *Kupferkies*-Zwilling von Grünau a. d. Sieg. Die beiden Individuen der Combination $\frac{P}{2} . - \frac{P}{2} . P\infty . {}^2/_3P\infty . 0P$ sind mit zwei Tetraëderflächen verwachsen, doch so, dafs (wie die in beiden Individuen verschiedene Lage von 0P beweist) die Tetraëderfläche des einen

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 617; Jahrb. Min. 1875, 86. — (2) Min. Mitth. 1873, 250. — (3) Chem. News 30, 222. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 19, 562. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 544; Jahrb. Min. 1874, 424.

Individuums dem positiven, die des andern dem negativen Tetraëder angehört.

A. Hilger (1) publicirt eine von E. v. Gerichten ausgeführte Analyse eines *Buntkupfererzes* von Grube Neuglück bei Wittichen, Badischer Schwarzwald.

S	Cu	Fe	Summe	Spec. Gew.
23·95	64·03	11·31	99·29	5·7.

F. Sandberger (2) giebt mineralogische Details über das betreffende Vorkommen.

F. A. Genth (3) nennt *Schirmerit* ein neues Mineral, das in Quarz eingesprengt auf der Treasury-Grube, Geneva District, Park County, Colorado, vorkommt und von Genth auf die Formel PbS, $2 Ag_2S$, $2 Bi_2S_3$ bezogen wird. Es ist feinkörnig und von bleigrauer bis eisenschwarzer Farbe.

A. nach Abzug von 1·00 Proc., B. nach Abzug von 1·07 Proc. Quarz, C. Werthe der Formel :

	Ag	Pb	Bi	Zn	Fe	S	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	22·82	12·69	49·91	0·08	0·03	14·41	96·94	6·737
B. (gef.)	24·75	12·76	47·27[1])	0·13	0·07	15·02	100	
C. (ber.)	24·45	11·71	47·54	—	—	16·30	100	—

1) Aus der Differenz bestimmt.

Gleichzeitig mit Genth hatte F. M. Endlich in einer uns unzugänglichen Arbeit (4) einen „Schirmerit“ beschrieben, der aber nach Genth ein mit Eisenkies oder Tellureisen verunreinigter Petzit ist. Ebenso bezeichnet Genth Endlich's *Henryit* als einen durch Eisenkies verunreinigten Altait.

Nach A. Frenzel (5) ist Hermann's (6) *Rezbanyit* mit Genth's (7) *Cosalit* identisch und die von Ersterem angegebene Schwefelsäure nur Zersetzungsproduct. Neuere Vorkommnisse des Minerals von Rezbanya wurden analysirt und auf die Formel $2 PbS + Bi_2S_3$ bezogen :

(1) Arch. Pharm. [3] **4**, 493; N. Rep. Pharm. **23**, 606. — (2) Jahrb. Min. 1874, 606. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 366; Jahrb. Min. 1875, 188. — (4) On Tellurium Ores of Colorado in Engineering and Mining Journal vom 29. August 1874. — (5) Jahrb. Min. 1874, 681. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1858, 680. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1868, 999.

Pb	Bi	Cu	Ag	Fe	Zn	S	As	Summe	Spec. Gew.
38·04	35·46	0·85	1·24	3·09	1·53	15·88	3·02	99·11	6·22 bis 6·33
38·13	36·35	0·86	1·50	2·82	1·54	16·35	3·02	100·57	
31·93	44·48	3·49	0·22	1·18	0·18	16·68	2·82	100·98	
32·56	45·01	nicht bestimmt.							

G. Tschermak (1) beschreibt *Jordanit* von Nagyag und fügt den von vom Rath (2) aufgeführten Formen noch mehrere neue bei. Die Zusammensetzung des Nagyager Vorkommens ist nach einer von E. Ludwig mit sehr wenig Material (0,301 g) ausgeführten Analyse :

S	As	Sb	Pb	Summe
17·06	9·90	1·87	70·80	99·63.

Die von L. Sipöcz (3) aufgestellte Constitutionsformel des Jordanits wird von V. Wartha (4) angegriffen, worauf L. Sipöcz (5) dieselbe rechtfertigt.

A. Frenzel (6) analysirte den *Melanglanz* von der Grube Gesegnete Bergmannshoffnung bei Freiberg (A). Die unter B beigefügten Zahlen sind die Werthe der Formel $5 Ag_2S, Sb_2S_3$.

	Ag	Sb	S	Summe	Spec. Gew.
A.	68·64	15·76	16·49	100·89	6·28 bei 18°
B.	68·36	15·44	16·20	100	—

A. Stelzner (7) beschreibt mehrere Sulfosalze aus der Argentinischen Republik. Der *Enargit* vom Famatinagebirge bildet strahlig-blätterige oder körnige Massen, selten Krystalle, welche vorwaltend aus ∞P.0P bestehen. Zur chemischen Untersuchung diente Material von der Grube San Pedro Alcantara. Analyse Nr. 1 rührt von Siewert, Nr. 2 von Döring her; Nr. 3 ist das nach Abzug des Goldes, Mangans und der Gangart auf 100 reducirte Mittel dieser beiden Analysen. — F. Schickendantz analysirte einen Enargit in der Combi-

(1) Min. Mitth. 1873, 215; Jahrb. Min. 1874, 188. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 825; f. 1873, 1147. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1147. — (4) Min. Mitth. 1873, 131. — (5) Min. Mitth. 1873, 132. — (6) Jahrb. Min. 1873, 788. — (7) Min. Mitth. 1873, 240; Jahrb. Min. 1874, 587.

nation $\infty P . 0 P$ krystallisirt von der Grube Ortiz in der Sierra de las Capillitas (Nr. 4). — *Famatinit* nennt Stelzner ein neues Mineral, das nur selten in flächenreichen, aber wegen ihrer Kleinheit nicht deutbaren Krystallen, gewöhnlich derb und eingesprengt vorkommt. Die von Siewert ausgeführten Analysen beziehen sich auf Material von der Grube Mejicana-Upulungos (5 und 6) und von der Grube Mejicana-Verdiona (7 und 8) und werden von Stelzner auf die Formel 4 ($3 Cu_2S$, Sb_2S_5) + ($3 Cu_2S$, As_2S_5) bezogen (Nr. 9). — *Jamesonit* tritt mit Arsenkies, Eisenkies und Kupferkies in einem in Thonschiefer aufsetzenden Gange krystallinischen Kalkspaths in der Sierra de los Angulos, der nördlichen Fortsetzung der Sierra de Famatina, auf. Derselbe bildet faserige bis stengelige Aggregate oder derbe Massen. Hinsichtlich des qualitativen Verhaltens macht Stelzner darauf aufmerksam, dafs der fragliche Jamesonit beim Erhitzen ruhig ohne Dekrepitiren schmilzt. Analysirt von Siewert (Nr. 10).

	S	As	Sb	Au	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn	X[1])	Summe	Sp. Gw.
1.	29·92	16·11	2·44	0·18	46·38	0·43	0·68	1·18	0·00	2·68	100	4·35 bis
2.	30·28	17·66	1·42	Spur	47·82	0·61	0·74	1·41	0·18	1·23	101·35	4·37
3.	30·48	17·16	1·97	—	47·83	0·52	0·73	1·31	—	—	100	—
4.	33·400	18.780	—	—	48·047	—	—	0·364	—	—	100·591	—
5.	29·07	4·09	21·78	—	43·64	0·59	—	0·83	—	—	100	4·39 bis
6.	29·28	4·05	20·68	—	44·59	0·59	—	0·81	—	—	100	4·52[2])
7.	29·05	3·23	21·64	—	45·39	0·59	—	0·57	—	0·53	101·00	4·59
8.	30.22	4·03	19·44	—	45·28	0·59	—	0·46	—	0·78	100·75	
9.	29·71	3 50	22·65	—	44·14	—	—	—	—	—	100	—
10.	21·75	0·20	32·00	1·34[3])	3·45	0·62	39·05	2·00	—	—	100·41	5·54

1) Gangart. — 2) Der auffallend niedrige Werth 4·39 wird auf fremde Einschlüsse zurückgeführt. — 3) Ag.

A. Weisbach (1) führt unter dem Namen *Luzonit* ein Mineral ein, welches nach der Untersuchung mit Enargit dimorph, mit Stelzner's Famatinit isomorph zu sein scheint. Es wurden sehr kleine Krystalle beobachtet, dagegen fehlte die für Enargit

(1) Min. Mitth. 1874, 257; Jahrb. Min. 1874, 975.

charakteristische Spaltbarkeit. Das Mineral findet sich auf den Kupfergängen zu Mancayan im Districte Lepanto, Insel Luzon. Die Analyse wurde von C. Winkler ausgeführt und auf die Formel $3\,Cu_2S,\ As_2S_5$ bezogen.

Cu	Fe	As	Sb	S	Summe	Spec. Gew.
47·51	0·93	16·52	2·15	33·14	100·25	4·42.

Nach A. Frenzel (1) steht ein Mineral von Cerro des Pasco in Peru, welches Er zuerst (2) als *Famatinit* bezeichnet hatte, in der Mitte zwischen diesem und Weisbach's *Luzonit*, da es fast gleiche Mengen Arsen und Antimon enthält. Spec. Gew. = 4,39. Ferner macht Er auf die Möglichkeit aufmerksam, dafs Field's *Guayakanit* (3) mit dem Luzonit identisch sei.

R. W. E. Macivor (4) publicirt die Analyse eines schweizerischen *Dufrenoysits* (Damour, nicht G. v. Rath), welche mit der Analyse von Stockar-Escher (5) sehr nahe übereinstimmt und also auf eine mit dem rhombischen Enargit identische Zusammensetzung des tesseralen Dufrenoysits hinweist.

1. Werthe der Analyse. 2. Werthe der Analyse nach Reduction des Ag zu Cu. 3. Werthe der (Enargit-) Formel $Cu_3AsS_4 = 3\,Cu_2S,\ As_2S_5$.

	Cu	Ag	As	S	Summe
1. (gef.)	46·05	2·43	18·79	32·46	99·73
2. (corr.)	47·48	—	18·79	32·46	98·73
3. (ber.)	48·29	—	19·10	32·61	100

Oxyde (RO_2; RO_3; R_2O_3; R_2O; $RO + R_2O_3$).

A. Carnot (6) nennt *Meymacit* ein neues Mineral von Meymac, Departement Corrèze (7). Die unten reproducirten

(1) Min. Mitth. 1874, 279; Jahrb. Min. 1875, 315. — (2) Jahrb. Min. 1874, 685. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 771. — (4) Chem. News **30**, 103. — (5) Naumann, Elemente d. Mineralogie. 9. Auflage, 588. — (6) Compt. rend. **79**, 638. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229.

Analysen führen nach Abzug von Scheelit und Brauneisen auf die Formeln $2\,WO_3, 5\,H_2O$ oder $WO_3, 2\,H_2O$, offenbar ein Zersetzungsproduct des Scheelits, vielleicht unter Einflufs der freie Säure enthaltenden Vitriolwässer, die sich durch Zersetzung von Eisenkies bilden, entstanden. Der Scheelit nimmt zuerst eine gelbe oder grünlich-gelbe Färbung an unter Beibehaltung seiner Spaltungsrichtungen; später verwandelt er sich aber in eine weiche, rein gelbe oder bräunliche Masse.

1. und 2. Weich, gelb bis bräunlich, Strich schwefelgelb. — 3. Härtere Masse, blätterig, Strich gelblich.

	WO_3	Ta_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	H_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1.	71·85	1·00	2·50	6·00	0·75	12·93	4·50	99·53	3·80 (1. und 2.)
2.	74·25	1·05	4·65	6·10	0·65	11·75	1·85	100·30	
3.	75·12	0·70	7·00	6·25	0·32	6·85	2·55	98·79	4·54

[1]) Gangmasse. — Aufserdem Spuren von MgO und mitunter von K_2O.

De Gouvenain (1) bestimmte den *Zinnstein*gehalt der Kaoline des Departements Allier quantitativ. In dem abgeschlämmten Sande fand Er 18,3 Proc. SnO_2 neben etwas Titaneisen, im ungeschlämmten Sande 0·05 Proc. Aber auch die mit dem Kaolinvorkommen verknüpften Gesteine sind zinnhaltig. So wies Er in einem quarzigen Gesteine, das gangartig auftritt, 0,02 Proc. nach, in einem Hornblendegestein, welches kleine Nester bildet, 0,04 Proc. Daneben kommen Knollen vor, die aufser viel Mn, Fe und Al_2O_3 14 Proc. Cu, 9·4 Proc. Co, 8 Proc. P_2O_5 und Spuren von Nickel enthalten.

G. vom Rath (2) beschreibt innige Verwachsungen zwischen *Rutil* und *Eisenglanz*, welche eine gleichzeitige Bildung beider Mineralien voraussetzen.

N. Story-Maskelyne (3) beweist durch mehrere Winkel die Isomorphie zwischen *Brookit* und Seinem *Asmanit*.

G. vom Rath (4) bespricht die Zwillingsbildungen des *Tridymits* ausführlicher. Als Material dient namentlich ein durch

(1) Compt. rend. **79**, 1032. — (2) Pogg. Ann. **152**, 21; Jahrb. Min. 1874, 865. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 927. — (4) Berl. Acad. Ber. 1874, 165; Pogg. Ann. **152**, 1; Jahrb. Min. 1874, 542.

die Gröſse der Krystalle (1 bis 3 mm) ausgezeichnetes Vorkommen aus dem Trachyte von Pachuca, Mexiko. — Ueber Tridymit als wesentlichen Bestandtheil vulcanischer Asche, vergleiche unter Geologie.

F. E. Reusch und G. vom Rath (1) beschreiben *Quarz*krystalle aus dem Melaphyr vom Weiſselberge bei Obernkirchen unweit St. Wendel, welche auf den Flächen des Gegenrhomboëders blauen Farbenschiller zeigen. Die Arbeit, auf deren physikalisch-krystallographisches Detail hier nicht einzugehen ist, führt die Erscheinung auf die Existenz zweier Systeme feiner innerer Absonderungen zurück. — W. H. Miller (2) fand ein neues Rhomboëder an einem Quarzkrystall unbekannten Fundorts. — Nach G. Tschermak (3) zeigen *Quarz*krystalle aus dem Karinthin des Eklogits von der Saualpe, Kärnthen, fast nur das Grundrhomboëder, sind oft durch Bläschen trübe und enthalten mitunter Einschlüsse von Zoisit. — H. Laspeyres (4) publicirt Nachträge und Verbesserungen zu Seinem Artikel (5) über die Obersteiner *Schillerquarze*, F. Scharff (6) eine Fortsetzung (7) Seiner krystallogenetischen Studien über *Quarz*. — G. vom Rath und A. Frenzel (8) beschreiben Verwachsungen von *Quarz*krystallen auf Kalkspath von Schneeberg in Sachsen. An einige Stellen der Arbeit knüpft sich eine lebhafte Debatte zwischen G. vom Rath (9) und A. Weisbach (10) an. — M. Websky (11) schildert in krystallographischer Hinsicht merkwürdige *Quarze* von Neuhaus bei Waldenburg, Schlesien, von Oberstein, Nahethal, von Baveno und von Traversella, Piemont. — G. vom Rath (12) bespricht Zwillingskrystalle von *Amethyst* von Idar bei Oberstein, ferner *Quarze*

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 532. — (2) Phil. Mag. [4] 47, 122. — (3) Min. Mitth. 1874, 284. — (4) Jahrb. Min. 1874, 261. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1149. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 190. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1001. — (8) Berl. Acad. Ber. 1874, 683; Jahrb. Min. 1875, 415. — (9) Jahrb. Min. 1875, 856. — (10) Jahrb. Min. 1875, 627 und 1876, 171. — (11) Jahrb. Min. 1874, 113. — (12) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 538; Jahrb. Min. 1874, 428.

von Madagascar (Ort Veauhémar an der Ostküste) mit vielgestalteten Eindrücken, Rinnen und Löchern, welche vermuthlich sämmtlich von früher eingeschlossenen, in eisenschüssige Erde eingebetteten, stark verzerrten Quarzindividuen herrühren. — H. Laspeyres (1) beschreibt *Amethyst*zwillinge mit $\frac{P2}{4}$ von Oberstein, M. Bauer (2) einen *Rauchtopas*krystall vom Galsenstocke, Wallis, der sich durch die starke Entwickelung einer Fläche auszeichnet, welche leicht für 0P genommen werden könnte. Eine nähere Untersuchung lehrt, dafs es sich um eine zufällige, durch Intermittenz der Ausbildung entstandene Fläche handelt. — P. Schweitzer (3) fand im *Quarze* des granitischen Gneifses von New-York 0·0987 bis 0·1224 Proc. Glühverlust, 100·0367 Proc. SiO_2, von denen 0·3330 Proc. in kochender Kalilauge löslich waren. Spec. Gew. 2·651 bis 2·654.

H. Fischer (4) wies durch mikroskopische Untersuchung nach, dafs das sogenannte *Katzenauge* nicht, wie man allgemein anzunehmen pflegt, von Amianthfasern durchzogen ist, sondern aus reinem Quarz von paralleler Faserbildung besteht. Aus dem Umstande, dafs die Fasern auch senkrecht auf ihre Längsaxe geschliffen das Licht polarisiren, schliefst Er, dafs kein ursprünglicher Quarz, sondern vielmehr eine pseudomorphose Bildung, vermuthlich nach einem präexistirenden Chrysotil vorliegt (5). A. v. Lasaulx (6) bestätigt die Auffassung Wibel's und Fischer's, indem auch Er einen Faserquarz, schwarzen Thonschiefer von der Grube Friedrich im Stahlberge bei Müsen durchsetzend, als Pseudomorphose deutet, vermuthlich nach Kalkspath.

A. Knop (7) publicirt die von G. Wagner ausgeführte Analyse eines oolithischen *Hornsteins* aus der Anhydritgruppe

(1) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 327; Jahrb. Min. 1875, 190. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 194. — (3) Am. Chemist **4**, 444. — (4) Min. Mitth. 1873, 117; Jahrb. Min. 1874, 81. — (5) Vgl. hierzu die Untersuchungen F. Wibel's über Faserquarz; Jahresber. f. 1873, 1149. — (6) Jahrb. Min. 1874, 164. — (7) Jahrb. Min. 1874, 281.

des badischen Muschelkalks. Die Einwirkung von Natronlauge auf den mikroskopischen Schliff beweist, dafs ein Theil der SiO_2 als Opal vorhanden ist.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	X[1])	CaO	Summe
96·95	1·53	0·54	Spur	Spur	99·02.

[1]) Organische Substanz.

Beigefügt ist eine Discussion der Verhältnisse, unter denen sich erfahrungsgemäfs die verschiedenen Modificationen des Kieselsäureanhydrids bilden können. — Nach E. Marchand (1) tritt an der Grenze zwischen den die Kreide im Departement Seine inférieure überlagernden rothen Thonen und thonigen Sanden eine weifse erdige Masse in Nieren oder Lagen, oft auch als Umhüllung von Feuersteinen auf, die gewöhnlich für Kreide gehalten worden ist. Die chemische Untersuchung zeigt, dafs es sich wesentlich um eine dem Schwimmkiesel ähnliche Kieselsäure - (? Quarz -) Varietät handelt, für welche Marchand den Namen *Passyit* einführt. Die Analysen ergaben :

H_2O	SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	Summe
1·1	84·5	15·0	Spur	—	100·6
0·3	89·2	10·4	Spur	Spur	99·9
—	88·9	11·4	Spur	—	100·3.

Ueber sogenannten *Fulgurit,* siehe Geologie.

H. J. Burkart (2) giebt Nachricht über die mexikanischen Fundorte des *Edelopals;* H. Behrens (3) veröffentlicht eine Arbeit über das Spectrum desselben Minerals. — P. T. Austen und Hitchcock (4) analysirten einen sphärolithischen *Kieselsinter* von Yellowstone Canon.

1. Austen. — 2. Hitchcock.

	SiO_2	H_2O	Fe_2O_3 Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O[1]) K_2O[1])	Summe	Sp. G.
1.	87·56	9·80	1·65	0·46	0·55	0·48	100	1·97
2.	87·14	9·79	1·67	0·23	0·49	0·68	100	—

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Ann. chim. phys. [5] **1**, 392. — (2) Jahrb. Min. 1874, 587. — (3) Jahrb. Min. 1873, 920. — (4) Am. Chemist (1873) **3**, 288.

A. Carnot (1) untersuchte den *Wismuthocker* von Meymac, Departement Corrèze :

Bi_2O_3	PbO	FeO	SO_3	As_2O_5	Sb_2O_5	HCl	CO_2	H_2O	Summe
96·70	0·55	0·16	0·15	0·13	0·22	0·20	0·68	0·95	99·74

Spec. Gew. = 9·22.

M. Bauer (2) bespricht eine neben der gewöhnlichen, auf oscillatorische Combination zurückzuführenden Streifung, auf 0 R des *Eisenglanzes* auftretende und deutet sie als Zwillingsstreifung. — A. Frenzel (3) erhielt zufällig beim Glühen eines Niederschlages von Eisenoxydhydrat einzelne schwach magnetische kleine Rhomboëder eines metallglänzenden *Eisenglanzes*. — Ueber Verwachsungen zwischen Eisenglanz und Rutil siehe oben (4).

A. Frenzel (5) beschreibt das Eisenerzvorkommen von Langenstriegis bei Freiberg. *Brauneisenstein* und *Stilpnosiderit* bilden den eisernen Hut eines der barytischen Bleiformation angehörigen Ganges. Aufserdem bricht Psilomelan, Wad, Bleiglanz, Schwerspath, Malachit, Pyromorphit, Bleivitriol, Weifsbleierz. Die Analyse eines Kaolins von demselben Fundorte siehe unten. Bei Wilsdruf tritt dagegen der Brauneisenstein als Lager auf.

K. John (6) untersuchte eine dem *Beauxit* ähnliche Substanz von Kokorije bei Prichova am nordwestlichen Abhange des Dobrollgebirges. Die Analyse läfst sich auf ein Gemenge von Kaolin, Brauneisen und verschiedenen Hydraten der Thonerde deuten.

A in Salzsäure unlöslich, B löslich.

A			B				
H_2O	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe	Spec. Gew.
7·27	11·04	39·85	5·96	18·31	18·71	101·14	3·064.

W. H. Miller (7) beobachtete am *Eis* durch heftigen Stofs

(1) Compt. rend. **79**, 477; vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 186; Jahrb. Min. 1874, 867. — (3) Jahrb. Min. 1874, 685. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1242. — (5) Jahrb. Min. 1874, 674. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 289. — (7) Phil. Mag. [4] **47**, 124.

entstehende Flächen, vermuthlich senkrecht zur Basis, ist aber geneigt, sie nicht als ächte Spaltungsflächen, sondern als durch Absonderung entstanden zu betrachten. — Ueber den Salzgehalt des aus Meerwasser gebildeten Eises, siehe unter Meerwasser.

R. Helmhacker (1) beschreibt *Spinell*, dem dolomitischen Kalke von Svinetic, Böhmerwald, reichlichst eingelagert.

M. Websky (2) bespricht eine von Bock (3) unter dem Namen *Magnochromit* beschriebene Mineralspecies, mit A. Breithaupt's (4) Tesseranus inferior identisch. Das Mineral tritt in innigem Gemenge mit Gangart auf, die aber ihrerseits sich vollkommen rein gewinnen läſst und nach einer von Bock ausgeführten Analyse die Werthe unter A ergiebt. Bock hatte diese Analyse auf die Formel $H_{12}Mg_7Al_4Si_4O_{27}$ bezogen; Websky weist aber nach, daſs die Formel $H_{90}Fe_5Mg_{54}Al_{32}Si_{31}O_{214}$ den gefundenen Mengen weit besser entspricht, wie die Berechnung unter B zeigt, und führt für dieses neue Silicat, das hexagonal krystallisirt, den Namen *Grochauit* nach dem Fundorte Grochau, südlich von Frankenstein, Schlesien, ein. Er benutzt nun die so angenommene Zusammensetzung des Grochauits zur Interpretation des von Bock analysirten Gemenges (C) aus Silicat und Magnochromit, indem Er die Gesammtwerthe zwischen Grochauit (D) und Magnochromit (E) vertheilt. Es führen dann die für Magnochromit verbleibenden Werthe genau auf die Formel $\overset{II}{R}(\overset{VI}{R_2})O_4$ oder, um der Betheiligung der isomorphen Stoffe Ausdruck zu geben, $(Mg_{5/8}, Fe_{3/8})(Al_{1/2}, Cr_{1/2})_2O_4$.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	28·20	24·56	—	5·27	30·94	12·15	101·12	—
B (ber.)	26·69	24·21	—	5·31	31·85	11·94	100	—
C (gef.)	5·71	29·61	33·25	13·61	18·28	2·19	102·65	3·72 bis 4·00
D (ber.)	5·71	5·22	—	1·14	6·87	2·57	21·51	—
E (ber.)	—	24·39	33·25	12·47	11·41	—	81·52	—

(1) Min. Mitth. 1873, 275. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **25**, 394; Jahrb. Min. 1874, 300. — (3) Dissertation, Breslau, 1868. — (4) Handbuch der Mineralogie, Dresden und Leipzig, 1847, **3**, 777.

A. Frenzel (1) analysirte ein *Kupfermanganerz*, möglicherweise Richter's Pelokonit (2), das, mit Kieselkupfer verwachsen, aus Chile ohne nähere Angabe des Fundorts stammt:

A. Analyse. B. Dieselbe nach Abzug des Rückstandes.

	O	CuO	CoO	MnO	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	H_2O	X[1]	Summe
A (gef.)	5·16	18·68	4·70	26·31	8·10	0·55	0·75	2·33	19·40	15·60	101·58
B (corr.)	6·10	22·07	5·55	31·08	9·57	0·65	0·89	2·75	22·92	—	101·58

[1]) Rückstand.

Spec. Gew. = 2·95 bei 20°.

Silicate.

D. Brauns (3) publicirt eine Arbeit über die chemische Constitution und die natürliche Gruppirung der *Thonerdesilicate*.

G. vom Rath (4) beschreibt *Wollastonit* aus dem Phonolith des Kaiserstuhlgebirges.

Des Cloizeaux (5) bespricht *Hypersthen*krystalle aus einem trachytischen Mandelsteine des Capucin (Mont Dore), welche vollkommen mit der von G. vom Rath (6) ursprünglich als Amblystegit beschriebenen Varietät übereinstimmen. Gleichzeitig mit ihnen tritt Tridymit und Zirkon in röthlichen Nadeln auf. Auch G. vom Rath (7) behandelt dieses Vorkommen.

A. Brezina (8) analysirte das von G. Tschermak (9) als *Anthophyllit* bestimmte Mineral aus den Glimmerkugeln von Hermannschlag, Mähren.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
57·39	2·04	0·42	6·53	29·08	0·69	2·56	98·71.

(1) Jahrb. Min. 1873, 801. — (2) Vgl. C. Naumann, Elemente der Mineralogie, 9. Auflage, 546. — (3) Inauguraldissertation; Halle; im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 538. — (4) Jahrb. Min. 1874, 521. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, 566; Jahrb. Min. 1874, 429. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207; f. 1871, 1145. — (7) Pogg. Ann. 152, 27; Jahrb. Min. 1874, 730. — (8) Min. Mitth. 1874, 247. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1119.

A. Kenngott (1) beschreibt ein diesen Glimmerkugeln sehr ähnliches Vorkommen von Brigels, Graubündten.

A. J. Egger (2) untersuchte einen *Strahlstein* von verworren faseriger Textur von Felling bei Gföhl, Oesterreich unter der Enns.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
56·88	1·36	0·48	3·26	Spur	12·35	26·43	100 76	2·99.

G. vom Rath (3) analysirte kleine lichtbräunliche Krystalle, welche mit braunem Humit in den Drusen eines wesentlich aus Glimmer und Kalkspath gebildeten vesuvischen Auswürflings vorkommen. In Uebereinstimmung mit der krystallographischen Messung ergab die Analyse *Olivin*, während der Typus der Krystalle auf Monticellit oder Forsterit hinwies :

SiO_2	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
39·93	48·70	8·43	1·03	0·10	98·19	3·183.

A. Arzruni (4) publicirt eine kurze Notiz über eine am *Willemit* von Altenberg bei Aachen auftretende Zwillingsverwachsung.

Ueber *Andalusit* aus Eklogit, siehe unter Geologie.

F. Klocke (5) beschreibt gut ausgebildete *Orthoklas*krystalle aus einem Granitbruche bei Schiltach, Baden, welche theils den gewöhnlichen Typus ∞P.∞P∞.0P.P∞, theils aber auch den selteneren : ∞P.∞P∞.0P.P∞ bilden. Einige Krystalle zeigen auch die bekannte Erscheinung regelmäfsig aufgewachsener Albitkrystalle. — Westphal (6) fand sanidinähnliche Orthoklase in einem Porphyrgange von Weistropp zwischen Dresden und Meifsen. — K. Vrba (7) publicirt die von F. Kottal ausgeführte Analyse eines *Orthoklases* aus grönländischem Granit :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
65·00	17·85	0·28	15·75	0·83	99·71	2·57.

(1) Jahrb. Min. 1874, 515. — (2) Min. Mitth. 1874, 243. — (3) Berl. Acad. Ber. 1874, 745. — (4) Pogg. Ann. **152**, 281; Jahrb. Min. 1874, 975. — (5) Separatabdruck aus Ber. d naturforsch. Ges. zu Freiburg **6**; Jahrb. Min. 1874, 868. — (6) Jahrb. Min. 1874, 33. — (7) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 94.

P. Schweitzer (1) analysirte vier *Feldspath*varietäten, welche in dem granitischen Gneifse von New-York vorkommen.

1. *Oligoklas*; 2 bis 4. *Orthoklas*: 2. ungefärbt, durchscheinend, deutlich spaltbar; 3. fleischroth, undeutlich spaltbar, mit zahlreichen Glimmereinschlüssen; 4. von mittlerer Reinheit und Färbung.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp.G.
1	63·3570	22·2814	—	0·6699	4·2360	0·9560	8·1450	0·3967	100·0420	2·644
2	64·9906	18·5472	0·6415	—	—	12·2380	3·4790	0·1320	100·0283	2·559
3	65·4701	18·2211	0·6705	—	—	13·7090	2·2120	0·1850	100·4677	2·562
4	65·5008	17·9404	0·8738	—	—	13·1090	2·4020	0·2310	100·0570	2·558

Ch. Vélain (2) untersuchte einen natronhaltigen Feldspath mit orthoklastischer Spaltbarkeit, also einen dem *Loxoklas* Breithaupt's nahestehenden Körper. Das Mineral ist mit Augit und Epidot in den Schlacken und Tuffen der Insel Rachgoün, Algerien, eingeschlossen und besitzt sammt dem Augit alle Anzeichen der Abstammung aus älteren Gesteinen, aus deren Zertrümmerung die Tuffe entstanden sind. Das Mittel aus drei Analysen ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	Summe	Spec. Gew.
66·72	19·73	2·20	7·63	3·71	0·10	100·09	2·58.

J. Rumpf (3) beschreibt ölgrüne einfache *Albit*krystalle aus dem Schneeberge in Passeir, Tirol. Sie finden sich in Magnetkies eingebettet, welcher mit Zinkblende und braunem Glimmer verwachsen ist. Der Eisengehalt, welchen die von E. Ludwig ausgeführte Analyse angiebt, ist auf eingemengten Magnetkies zu beziehen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
66·13	20·93	2·24	0·64	11·10	101·04	2·61.

G. vom Rath (4) analysirte *Albit*krystalle, die in Begleitung von Orthit (5) in einem *vulcanischen* Gesteine, nämlich in dem trachytischen Conglomerate vom Langenberge bei Heisterbach, Siebengebirge, vorkommen. Die Analyse ergab :

(1) Am. Chemist 4, 444. — (2) Compt. rend. 79, 250; Jahrb. Min. 1875, 188. — (3) Min. Mitth. 1874, 97 und 176. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 547; Jahrb. Min. 1874, 423. — (5) Vgl. diesen Jahresber. unter „Orthit“.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
66·65	20·15	0·74	12·46 [1])	100	2·573 bei 22°.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

A. Hilger (1) publicirt zwei von E. v. Gerichten ausgeführte Feldspathanalysen.

1. *Oligoklas*, Gemengtheil des Granites vom Geisinger Felsen, Fichtelgebirge; 2. *Natronorthoklas*, Gemengtheil des Gneifses aus der Grube Wenzel bei Wolfach im badischen Schwarzwald.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	61·36	22·25	1·60	1·10	Spur	11·06	2·07	99·44
2.	68·18	16·60	0·45	3·70	1·38	4·70	5·81	100·82.

Th. Petersen (2) untersuchte einen (früher für Sanidin gehaltenen) *Andesin*, der in wasserhellen synthetischen Krystallen im Basalte des Steinbühls bei Weilburg, Nassau, vorkommt.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe	Spec. Gew.
58·88	26·94	Spur	7·96	6·01	0·68	100·47	2·694.

Der der Tschermak'schen Auffassung entgegengesetzte Standpunkt des Verfassers (3) wird auch in dieser Arbeit gewahrt unter Annahme der folgenden festen Formeln für die bekannten Feldspathe:

Orthoklas $RAl_2Si_6O_{16}(R = K_2)$; Albit $RAl_2Si_6O_{16}(R = Na_2)$;
Oligoklas $RAl_2Si_5O_{14}(R = Na_2, K_2, Ca)$;
Hyalophan $RAl_2Si_4O_{12}(R = K_2 + Ba)$; Andesin $RAl_2Si_4O_{12}(R = Na_2 + Ca)$;
Labrador $RAl_2Si_3O_{10}(R = Ca, Na_2)$;
Anorthit $RAl_2Si_2O_8(R = Ca)$.

H. Gorceix (4) analysirte gelegentlich Seiner Untersuchungen der vulcanischen Exhalationen auf der Insel Nisyros (Nisari an der Küste von Anatolien) einen Feldspath, der in grofsen Krystallen in dortigen Laven vorkommt.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
61·3	23·9	6·7	0·8	6·8	0·6	100·1.

(1) Arch. Pharm. [3] **4**, 494; N. Rep. Pharm. **23**, 606; Jahrb. Min. 1874, 740. — (2) Jahrb. Min. 1874, 269; J. pr. Chem. [2] **9**, 237. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1108. — (4) Compt. rend. **78**, 1311.

C. Doelter (1) veröffentlicht eine Fortsetzung (2) Seiner Arbeit über die Trachyte des siebenbürgischen Erzgebirges. Wir entnehmen derselben die folgenden *Feldspath*analysen :

1. Aus dem Hornblende-Andesit vom Nordabhange des Rotundo. — 2. Aus dem quarzführenden Hornblende-Andesit von der Piatra Poienitia. — 3. Aus dem quarzführenden Hornblende-Andesit der Suligata. — 4. Aus dem quarzführenden Andesit vom Zuckerhut bei Nagyag. — 5. Aus dem Dacit vom Hajtó. — 6. Aus dem Dacit zwischen Sarkó und Hajtó. — 7. Aus dem Hornblende-Andesit der Rusiniasa. — 8. Aus dem Hornblende-Andesit vom Schlofsberg bei Déva.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	X [1])	Sp. G.	Formel
1.	55·93	28·15	Spur	9·84	0·69	5·27	99·88	0·09	2·690	Ab_1An_1
2.	55·93	28·41	—	9·85	0·43	5·05	99·67	0·02	2·690	Ab_1An_1
3.	55·22	28·93	—	9·95	0·28	5·01	99·39	0·22	2·6905	Ab_1An_1
4.	54·76	29·09	—	10·10	0·62	5·00	99·57	0·01	2·691	Ab_1An_1
5.	54·54	28·93	—	10·70	5·83 [2])		100	—	—	Ab_1An_1
6.	54·19	29·71	Spur	11·42	1·13	4·50	100·95	—	2·707	Ab_3An_4
7.	53·23	30·35	Spur	11·11	5·31 [2])		100	—	—	Ab_3An_4
8.	53·01	30·30	—	11·40	0·41	4·09	99·21	0·11	2·709	Ab_3An_4

[1]) Glühverlust. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

G. vom Rath (3) giebt wieder mehrere Plagioklasanalysen aus Gesteinen, welche Th. Wolf (4) in Ecuador sammelte.

1. entstammt einem Quarz-Andesite vom Vulkan Mojanda oder Yana-Urcu zwischen Perucho und Puéllaro (rechte Seite des Rio Guallabamba, der von dort an den Namen Rio Esmeraldas erhält). In einer licht röthlichgrauen Grundmasse liegt neben den bis 5 mm grofsen Plagioklaskrystallen Quarz, wenig Glimmer und Magneteisen. — 2. Krater Pululagua. Im röthlichen Gesteine liegen 2 bis 3 mm grofse Plagioklase, wenig Glimmer; in den Hohlräumen vermuthlich Tridymit. — 3. Guagua-Pichincha. Im obsidianähnlichen Gesteine liegen kleine Plagioklase, Hornblende, Olivin (?), Augit, Glimmer und viel Magneteisen. — 4. Zusammensetzung eines normalen *Andesins*, auf welchen sich sämmtliche drei Feldspathe beziehen lassen.

(1) Min. Mitth. 1874, 12; vgl. Geologie unter Andesit. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1220. — (3) Berl. Acad. Ber. 1874, 26; Jahrb. Min. 1874, 310. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1167.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	X [1])	Spec. Gew.
1.	60·48	25·35	7·25	0·08	7·28	100·44	0·04	2·666 bei 15°
2.	59·39	26·08	8·20	0·22	6·74	100·63	0·12	2·659 bei 16°
3.	59·1	26·1	8·8	0·5	5·5	100	1·01	2·620 bei 16°
4.	59·73	25·59	6·97	—	7·71	100	—	—

[1]) Glühverlust.

Ueber die geologischen Verhältnisse, unter denen diese Gesteine vorkommen, giebt Th. Wolf (1) selbst einige Notizen. — Einer weiteren Publication (2) obiger Analysen ist noch diejenige eines *Labradors* (A) aus dem Hornblendeandesite von Pomasqui bei Quito beigefügt, welcher auf die Formel Ab_1An_3 (B) bezogen wird.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Summe	X [1])	Spec. Gew.
A.	55·86	28·10	10·95	5·09 [2])	100	0·11	2·644 bei 15·5°
B.	55·48	28·49	10·35	5·78	100	—	—

[1]) Glühverlust. — [2]) Aus der Differenz bestimmt.

G. A. Bertels (3) analysirte *Labrador,* einen der Gemengtheile Seines Isenits (4).

A. Analyse, B. Werthe für Ab_1An_4.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	53·51	29·37	Spur	12·78	1·54	3·10	100·30	2·668 bei 4°
B.	51·2	31·3	—	13·6	—	3·7	99·8	—

Bertels betont, daſs das spec. Gewicht des untersuchten Feldspaths im Gegensatz zur Analyse vielmehr auf Ab_2An hinweist (5). — G. Tschermak (6) macht darauf aufmerksam, daſs die Krystallformen der in den Trachyten und Andesiten eingeschlossenen Plagioklase wegen der innigen Verwachsung mit der Grundmasse im frischen Gesteine nur selten genauer zu studiren sind, daſs dagegen die durch die Verwitterung entstandenen Pseudomorphosen sich oft leicht loslösen und zum Studium der Form verwenden lassen. Er benutzt solche pseudo-

(1) Jahrb. Min. 1874, 377. — (2) Pogg. Ann. **152**, 39. — (3) Separatabdruck aus Verh. d. Würzburger physikal.-medic. Ges. [2] **8**. — (4) Vgl. Geologie. — (5) Vgl. Tschermak's Abhandlung in Jahresber. f. 1865, 883. — (6) Min. Mitth. 1874, 269; Jahrb. Min. 1875, 313.

morphe Substanz zu einer Untersuchung der Formen des *Labradors* aus dem Quarzandesite von Verespatak, Siebenbürgen. Die mikroskopische Prüfung der Pseudomorphosen führt zur Annahme eines dem Kaolin ähnlichen, aber nicht mit ihm identischen Minerals in feinen Blättchen und Schüppchen, ferner von ziemlich viel Kaliglimmer, daneben zurücktretender von Plagioklas, jedenfalls noch unzersetztem Material, Quarz, einem in Adern auftretenden Mineral, das sich als Pennin deuten läfst, und endlich von Brauneisen. Der Versuch, die von L. Sipöcz (1) ausgeführte Analyse (A) mit diesem mineralogischen Befund in Einklang zu bringen, gelingt, wie die Uebersicht (C) zeigt, sowie man für das kaolinartige Mineral die Formel Al_2O_3, $3SiO_2$, H_2O annimmt. Ferner wird die Zusammensetzung des frischen Labradors (B) mit der des zersetzten verglichen. Die in Verbindungsverhältnissen ausgedrückte Zusammenstellung (D) geht von der Annahme aus, dafs der Gehalt an Al_2O_3 constant geblieben sei, woraus dann für SiO_2, CaO und Na_2O Abnahme, für MgO, K_2O und H_2O Zunahme respective Aufnahme resultiren würde.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
A.	55·96	31·34	1·16	1·73	0·65	0·18	4·96	5·41	101·39
B.	55·21	28·56	1·00	0·53	11·76	4·37	—	—	101·43

C.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
Al_2O_3, $3SiO_2$, H_2O	36·70	21·00	—	—	—	—	—	3·67	61·37
Kaliglimmer	9·54	8·19	—	—	—	—	4·96	0·48	23·17
Pennin	1·56	0·67	—	1·73	—	—	—	0·55	4·51
Labrador	2·46	1·48	—	—	0·65	0·18	—	—	4·77
Quarz	5·70	—	—	—	—	—	—	—	5·70
Brauneisen	—	—	1·16	—	—	—	—	0·19	1·35
Summe	55·96	31·34	1·16	1·73	0·65	0·18	4·96	4·89	100·87

D.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
Labrador	13·28	4·00	0·09	0·19	3·03	1·02	—	—
Pseudomorphose	12·27	4·00	0·09	0·57	0·15	0·04	0·70	3·95

(1) Min. Mitth. 1874, 175 und 269.

G. vom Rath (1) beschreibt *Anorthit* in flächenreichen Krystallen von ungewöhnlichem Typus der Entwickelung. Dieselben finden sich zusammen mit Pseudomorphosen nach Monticellit (2) auf dem Felskamme, der die Schluchten Pesmeda und della Foja am Monzoniberg, Tirol, trennt. Analysirt wurde ein lichtfleischrother, von Chabasit begleiteter Anorthit (A. a), der wie Spaltung und Härte zeigte noch ziemlich frisch war, sowie ein weifser (B. a), welcher offenbar bedeutender verwittert war. Die nach Abzug des Wassers auf 100 reducirten Analysen (A. b und B. b) stimmen mit der Zusammensetzung eines typischen Anorthits (C.) gut überein.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. a (gef.)	41·18	35·55	19·65	2·77	99·15	2·686
b (corr.)	42·73	36·88	20·39	—	100	—
B. a (gef.)	40·17	33·51	21·56	4·66	99·90	2·812
b (corr.)	42·18	35·18	22·64	—	100	—
C. (ber.)	43·04	36·87	20·09	—	100	—

G. W. Hawes (3) analysirte einen Feldspath von Bamle, Norwegen, der nach der beigegebenen Beschreibung offenbar identisch mit v. Kobell's *Tschermakit* (4) ist, aber zu sehr abweichenden Resultaten führte, namentlich in Bezug auf den von v. Kobell besonders betonten Gehalt an Magnesium.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe	Sp. G.
66·04	20·33	0·29	1·29	1·11	0·21	10·01	0·95	100·23	2·67.
66·05	20·41	0·28	1·30	1·08	0·21	9·81	0·96	100·10	

1) Glühverlust.

Die Analyse eines *Leucits*, als mikroskopischen Bestandtheils eines Bimssteines, siehe unter Geologie.

M. Bauer (5) bespricht die selteneren Krystallformen des *Granats* und fügt Seiner Arbeit eine Uebersicht der sämmtlichen an dieser Species beobachteten Flächen bei. — E. v. Gerichten analysirte mehrere *Granat*varietäten aus oberfränkischen

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 737; Jahrb. Min. 1875, 413. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Pseudomorphosen. — (3) Sill. Am. J. [3] 7, 579. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1169. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 26, 119; Jahrb. Min. 1874, 731.

Eklogiten. Die Analysen sind unter Geologie reproducirt. — J. L. Smith (1) beschreibt Datolith (2) im Gemenge mit Granat und Vesuvian aus einem Kalkspath von Santa Clara, Californien. Der *Granat* (Hessonit) in Dodekaëdern bis zu 4 cm Gröfse krystallisirt, ergab die Zusammensetzung unter A. Der grüne *Vesuvian* (B) durchdringt theilweise den Granat in Form von Fasern. Des Cloizeaux fügt der Arbeit die Notiz bei, dafs in einem Kalkstein der Pyrenäen ebenfalls braune Granaten auftreten, deren Kern durch dunkelgrünen Vesuvian gebildet wird.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	X [1]	Summe	Spec. Gew.
A.	42·01	17·76	5·06	0·20	35·01	0·13	—	—	100·17	3·59
B.	36·56	17·04	5·93	0·18	35·94	1·07	0·51	2·00	99·28	3·445.

[1]) Glühverlust.

G. vom Rath (3) schildert die Krystallform des in schieferigen Auswürflingen des Laacher See's neben Sanidin, Biotit, Sapphir, Granat, Diopsid, Spinell und Magneteisen auftretenden *Cordierits*.

C. Klein (4) liefert eine eingehende Untersuchung der optischen Eigenschaften des Sulzbacher *Epidots* (5). — K. Vrba (6) beschreibt ein dem *Epidot* nahestehendes Umwandlungsproduct der Hornblende eines Hornblendegranits von Kinkigtok, Grönland. Die von A. Belohoubek ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
38·10	10·73	17·57	8·87	21·46	1·03	2·25	0·48	100·49

Spec. Gew. = 3·446.

H. Klemm (7) fand einen bei dem Bessemerprocefs gewonnenen künstlichen *Babingtonit* zusammengesetzt aus :

(1) Sill. Am. J. [3] **8**, 434; Ann. chim. phys. [5] **3**, 428; Jahrb. Min. 1875, 90; Compt. rend. **79**, 813. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Silicaten mit Boraten. — (3) Pogg. Ann. **152**, 40; Jahrb. Min. 1874, 865. — (4) Jahrb. Min. 1874, 1. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1116; f. 1873, 1171. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 96. — (7) Aus einer Dissertation in Arch. Pharm. [3] **4**, 256.

SiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Sp. G.
48·895	5·338	10·908	29·485	2·386	1·807	1·431	100·250	3·24.

J. V. Janovsky (1) und V. v. Zepharovich (2) vervollständigen die Beschreibung eines *Gehlenit*vorkommens (3) von Orawicza durch die Analyse (siehe unten) des den innersten Kern der abgerundeten Stücke bildenden vollkommen frischen Gehlenits, dessen äufsere Lagen früher bereits analysirt wurden. Auch in diesem Kern ist *Vesuvian* eingeschlossen, dessen Isolirung jedoch nicht gelang. Die Kruste (4) bestimmte V. v. Zepharovich als *Samoit* (5), auf dessen Formel die Analyse mit dem Unterschiede hinweist, dafs viel Thonerde durch Eisenoxyd vertreten ist.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	X [1])	Summe	Spec. Gew.[2])
30·78	22·24	0·41	3·01	37·93	6·10	0·37	100·79	3·01.

[1]) Glühverlust. — [2]) Nach Vrba.

G. vom Rath (6) fand *Orthit* neben Albit (7) in einem Trachyteinschlufs des trachytischen Conglomerats vom Langenberge unfern Heisterbach, Siebengebirge. Man kennt nun *drei* Vorkommen dieses sonst nur an altkrystallinisches Gestein gebundenen Minerals in vulcanischen Gesteinen [Laach (8), Vesuv (9)].

J. A. Cabell (10) analysirte *Allanit* von einem neuen Fundorte : Amherst County, Virginia. Die Werthe entsprechen sehr nahe der allgemein adoptirten Formel $\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_2Si_3O_{12}$.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO DiO	YO	BeO	CaO	MgO	H_2O
31·28	16·45	3·49	13·67	11·24	9·90	1·65	0·24	8·69	0·22	2·28

Summe = 99·06; spec. Gew. = 3·83.

H. Eck (11) publicirt eine von Finkener ausgeführte Analyse (A) des *Milarits* (12).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 109. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 26. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1170. — (4) A. a. O. Analyse Nr. 3. — (5) Dana, System of Min. 5. Edit., 478. — (6) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 547; Jahrb. Min. 1874, 423. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1250. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1868, 814. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1215. — (10) Chem. News **30**, 141. — (11) Jahrb. Min. 1874, 61. — (12) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1302; f. 1872, 1124; f. 1873, 1173.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
70·04	11·62	10·05	0·20	5·74	0·65	1·69	99·99	2·5.

M. Bauer (1) bespricht die Structurverhältnisse (sogenannte Körnerprobe) und die optischen Eigenschaften der *Glimmer*, sowie einiger glimmerähnlichen Mineralien (*Margarit*, *Damourit*, *Cymatolith*). — P. Schweitzer (2) analysirte die zwei *Glimmer*varietäten, welche in dem granitischen Gneifse von New-York auftreten.

1. Weifser Glimmer, *Muscovit*; 2. schwarzer Glimmer, *Biotit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O
1.	47·0090	32·4630	—	4·4216	1·0540	8·8594
	46·4585	32·7565	—	4·0070	1·0272	8·8594
2.	36·5791	12·6379	9·5408	20·7402	7·3860	8·8475

	Na_2O	H_2O	F	Summe	Summe [1])
1.	1·5606	3·4426	2·0646	100·8748	100·0055
	1·5606	3·4426	2·1646	100·2764	99·3650
2.	0·9900	2·7741	0·8323	100·3274	99·9770.

[1]) Nach Abzug einer dem Gehalt an F äquivalenten Menge Sauerstoff. — Aufserdem in 1. Spuren von Li_2O, in 2. von TiO_2.

E. Ludwig (3) publicirt mehrere *Glimmer*analysen : 1. Magnesiaglimmer, olivengrün mit Magneteisen von Morawitza, Banat. Analysirt von J. Rumpf. — 2. Magnesiaglimmer von Pargas, Finnland, gelbgrüne sechsseitige Säulchen. Analysirt von E. Ludwig. — 3. Magnesiaglimmer von Ratnapura, Ceylon. Analysirt von A. Popovits. Blafsgelbe Blätter, hier und da mit gelben Punkten von Eisenoxydhydrat als Anzeichen beginnender Zersetzung. — 4. Magnesiaglimmer von Penneville, Pennsylvanien, analysirt von E. F. Neminarz. Vollkommen frisches Material von brauner Farbe. — 5. Magnesiaglimmer vom Baikalsee, analysirt von K. John. Schwarzbraun, zweiaxig.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 137; Jahrb. Min. 1874, 866; Jahrb. Min. 1875, 538. — (2) Am. Chemist 4, 445. — (3) Min. Mitth. 1874, 177 und 239; Jahrb. Min. 1874, 977.

	F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	Spur	40·16	15·79	2·53	4·12	26·15	7·64	0·37	3·58	100·34
2.	4·21	43·43	13·76	0·16	1·35	27·20	8·06	1·30	0·92	100·39
3.	2·19	42·26	15·64	0·23	1·52	27·23	8·68	—	2·91	100·66
4.	1·94	44·29	12·12	1·40	1·44	27·86	7·06	2·16	2·09	100·36
5.	1·57	40·00	17·28	0·72	4·88	23·91	8·57	1·47	1·37	99·77

Aufserdem Spuren in 1. von CaO und Mn; in 2. und 4. von Li_2O; in 5. von MnO und Li_2O.

Spec Gew. 1. = 2·75; 2. = 2·867 bis 2·8674; 3. = 2·742; 4. = 2·776 bis 2·781; 5. = 2·870.

Ueber *Glimmer* aus Eklogit, siehe unter Geologie.

F. Scharff (1) bekämpft wiederholt (2) die specifische Selbstständigkeit des *Sericits.*

A. Streng (3) beschreibt den *Apophyllit* vom Limberger Kopfe bei Buchholz, östlich vom Siebengebirge und liefert eine Partialanalyse, nach welcher derselbe 51·95 Proc. SiO_2, 3·24 Proc. Al_2O_3, 23·69 Proc. CaO enthält.

F. v. Kobell (4) analysirte mehrere dem Serpentin und mit diesem dem Olivin verwandte Silicathydrate.

1. *Chrysotil* von Zermatt; blafsgelbe, faserige Massen. — 2. *Antigorit* von Zermatt; dunkelgrüne, krystallinische, monotome Massen. — 3. Ein Mineral von Krauhath, Steiermark, dem Marmolit von Hoboken nahestehend; dicht, gelblichweifs. — 4. *Marmolit* von Hoboken; krystallinisch-blätterig.

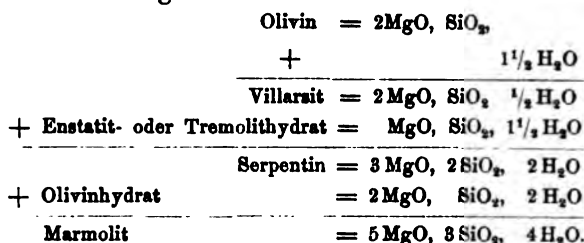
	SiO_2	MgO	FeO	Al_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	42·5	43·0	2·0	—	13·1	100·6	—
2.	42·73	36·51	7·20	1·33	11·66	99·43	—
3.	42·0	38·5	1·0	Spur	17·5	99·0	2·13
4.	42·00	41·00	0·90	0·26	15·00	99·16	—

Aufserdem sehr geringe Spuren von Cr_2O_3 in 1., von Mn_2O_3 in 3.

Hiernach ordnen sich die untersuchten Mineralien den zwei Species unter : dem *Serpentin* (3 MgO, SiO_2, 2 H_2O) : der Chrysotil und der Antigorit, dem *Marmolit* (5 MgO, 3 SiO_2, 4 H_2O) : der Vorhauserit (5) und das Mineral von Kraubath. Der zu-

(1) Jahrb. Min. 1874, 271. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1219; f. 1872, 1120. — (3) Jahrb. Min. 1874, 572. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 733. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1857, 679.

nächst nur rechnerische Zusammenhang dieser Species mit Olivin ergiebt sich aus Folgendem :



Olivin	=	$2MgO$,	SiO_2,	
+				$1\frac{1}{2}\,H_2O$
Villarsit	=	$2MgO$,	SiO_2	$\frac{1}{2}\,H_2O$
+ Enstatit- oder Tremolithydrat	=	MgO,	SiO_2,	$1\frac{1}{2}\,H_2O$
Serpentin	=	$3MgO$,	$2SiO_2$,	$2H_2O$
+ Olivinhydrat	=	$2MgO$,	SiO_2,	$2H_2O$
Marmolit	=	$5MgO$,	$3SiO_2$,	$4H_2O$.

Mit demselben Rechte lassen sich die Processe als Abscheidungen unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser erklären, wenn man nicht von *einem*, sondern *mehreren* Molekülen Olivin als präexistirend ausgeht :



3 Olivin = $(6MgO, 3SiO_2) - (3Mg, SiO_2) + (2H_2O)$ = Serpentin.



3 Olivin = $(6MgO, 3SiO_2) - (MgO) + 4H_2O$ = Marmolit.

Beigefügt sind der Arbeit allgemeinere Bemerkungen über den Werth und die Möglichkeit einer wissenschaftlichen Motivirung solcher rechnerischer Gruppirungen.

A. Liversidge (1) untersuchte ein neues *wasserhaltiges Nickel-Magnesiumsilicat* von Noumea, der Hauptstadt Neucaledoniens. Es findet sich mit Chromeisen und Steatit auf Gängen eines Serpentins und wird von den Adern eines weifsen Silicats durchschwärmt, so dafs es in dem Netzwerk wie Honig in den Waben liegt. Unter Wasser zerfällt das apfelgrüne Mineral, welches an der Zunge haftet und sich nicht fettig anfühlt, in kleine Stücke. Härte = 2·5 bis 3. Die Analysen führen zur Formel 10 (NiO, MgO), $8SiO_2$, $3H_2O$:

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	NiO	MgO	CaO	H_2O	Summe
47·276	1·560	23·960	21·583	Spur	5·212	99·591
47·197	1·776	24·060	21·738	Spur	5·320	100·091

A. E. Nordenskjöld (2) fand *Cerit*krystalle in Wismuthglanz eingeschlossen, die Er den gewöhnlichen Angaben über die

(1) Chem. Soc J. [2] 12, 613. — (2) Im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 476.

Krystallform des Cerits (hexagonales System) entgegen als rhombisch bestimmte mit den Flächen ∞P, $\infty \bar{P}_{1/3}$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, und dem Axenverhältnisse 1 : 0·9988 : 0·8127. Eine von T. Nordström ausgeführte Analyse bewies, dafs es sich wirklich um Cerit handelte, der etwas fluorhaltig ist. Der Wassergehalt wird wegen seines Wechsels (3·5 bis 9 Proc.) als unwesentlich bezeichnet.

Th. Schlösing (1) gelangte durch zweckentsprechende Schlämmungsversuche (2) zum Nachweise, dafs auch in den Thonen zweierlei Kaolinsubstanz (3) vorhanden ist, eine fein krystallinische, welche sich physikalisch wie ein feiner Sand verhält und ein „argile colloïdale", auf welchen die dem Sammelbegriffe Thon zugeschriebenen Eigenschaften allein zu beziehen sind. Er macht auf die grofse Wichtigkeit aufmerksam, welche diese Unterscheidung für die Praxis besitzt, da sich die relativen Mengen dieser beiden ihrer Wirkung nach äufserst verschiedenen Substanzen in den Thonen nicht gleich bleiben. — In späteren Publikationen (4) giebt Er für einige Kaoline quantitative Analysen, unter Anwendung Seiner Schlämmungsmethode ausgeführt. Zu dem Zwecke entfernt Er zunächst die groben Sandbeimengungen durch Absetzen und Decantiren, dann wird sehr verdünnte Salzsäure zugesetzt, ausgewaschen und zur Suspension mit etwas Ammoniak versetztes Wasser angewandt. In wenig Minuten schon sinkt quarziger, feldspathiger und glimmeriger Sand, mit Kaolinsand gemengt, nieder, besonders viel bei Kaolinen, weniger bei plastischen Thonen. Um sicher alles gröbere Material zu entfernen decantirt Schlösing erst nach 24 Stunden und wendet nun zur Gewinnung des sich sehr langsam zu Boden setzenden Restes cylindrische Gefäfse an, welche unten in einen weiten Trichter enden, der durch Kautschukverband mit einem kleinen Gefäfse communicirt. Diese Anordnung erlaubt den Absatz beliebig oft zu entfernen, ohne

(1) Compt. rend. **78**, 1438. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1166. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1299; f. 1871, 1121. — (4) Compt. rend. **79**, 376 und 473.

den noch in Suspension befindlichen Theil durch wiederholtes Decantiren durch einander schütteln zu müssen. Die unten mit I. bezeichneten Absätze wurden durch bloſses Decantiren, die mit II. eingeführten durch die eben geschilderte Methode erhalten.

1. Kaolin von Les Pieux, Manche. Verwandt wurden 26 g. I. A = 14·64 g nach 10′; B = 2 g nach 30′; C = 1·55 g nach $1^h 30'$; D = 1·29 g nach 24^h; II. a = 1·30 g nach 2 Tagen; b = 0·70 g nach 4 Tagen; c = 0·56 g nach 13 Tagen; d = 0·46 g nach 37 Tagen; e suspendirter Rest.

2. Kaolin, ebenfalls aus dem Departement Manche. Verwandt wurden 40 g Substanz, welche schon durch eine vorläufige Schlämmung von grobem Sande gereinigt worden waren. I. = 31 g; II. a = 4·35 g nach 1 Tag; b = 2·49 g nach 2 Tagen; c = 0·72 g nach 7 Tagen; d = 0·30 g nach 34 Tagen; e = 0·59 g suspendirter Rest.

3. Kaolin von Tolfa, Italien. Verwandt wurden 20 g. Von I wurde nur *ein* Absatz (3·56 g) untersucht, der sich zwischen 2 und 24 Stunden gebildet hatte. II. a = 1·90 g in 8 Tagen; b = 0·36 g in 22 Tagen; c = 0·25 g in 57 Tagen; d suspendirter Rest.

Die Zeiten sind durchgängig vom Beginn des Experiments an gerechnet.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Summe
1. I. A	Nicht weiter analysirte Sande							
B	13·06	48·73	37·48	0·52	—	0·02	0·58	100·39
C	13·50	46·71	38·74	0·48	—	0·09	0·48	99·95
D	13·85	46·14	38·62	0·37	—	0·10	0·47	99·55
II. a	13·82	46·58	39·57	0·14	—	0·07	0·38	100·56
b	14·05	46·31	39·19	0·34	—	0·10	0·30	100·29
c	14·37	46·52	38·88	0·42	—	0·13	0·24	100·58[1]
d	14·90	46·97	38·48	—	—	0·15	0·08	100·58
e	16·89	46·40	34·10	—	—	1·00	1·01	99·39
2. I. A	13·73	46·28	39·92	—	—	0·09	0·28	100·30
II. a	13·93	46·55	40·05	—	—	0·04	0·04	100·61
b	13·92	46·20	39·85	—	—	0·22	0·06	100·25
c	14·28	nicht bestimmt						
d	12·70	48·57	36·46	—	—	1·36	1·03	100·12
e	10·30	49·57	32·32	1·98	—	1·29	4·25	99·71
3. I. A	13·95	45·26	39·92	—	0·16	0·20	0·35	99·84
II. a	14·64	42·30	40·16	0·19	1·43	0·22	1·28	100·22
b	15·90	38·05	40·49	0·12	3·81	0·42	1·73	100·52
c	16·30	37·60	39·56	—	3·95	1·16	1·37	99·94
d	10·70	46·52	35·40	—	1·59	1·29	4·26	99·76.

[1]) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten.

Die Resultate Seiner in extenso mitgetheilten Untersuchungen sowie derjenigen der Kaoline von la Lizolle (Allier), Bretagne, Bayonne, China, welche nicht numerisch belegt werden, faſst Schlösing dahin zusammen, daſs zwar der wesentlichste Bestandtheil aller dieser Kaoline auf die Formel Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$ hinweist, daſs sich aber in den späteren Sedimenten immer reichlicher ein zweites Silicat einstellt, welches in dem in Suspension verharrenden Rest ziemlich rein vorliegt. Dieses zweite Silicat, Sein „argile colloïdale", ist ärmer an Thonerde, reicher an Kieselsäure, Magnesia und vor Allem an Kali.

C. Bischof (1) analysirte einen *Kaolin* von Göppersdorf, Kreis Strehlen, Schlesien.

Al_2O_3	SiO_2 [1])	SiO_2 [2])	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	X [3])	Summe
21·35	20·44	49·00	wenig	0·23	0·61	0·84	0·68	7·08	100·23

1) Chemisch gebunden. — 2) Als Sand. — 3) Glühverlust.

Nach A. Frenzel (2) besteht ein Kaolin von Langenstriegis bei Freiberg aus:

SiO_2	Al_2O_3	H_2O	Summe
48·82	38·51	13·20	100·53.

Unter dem Mikroskop löste sich das Pulver in krystallinische Körner auf; zur Porcellanfabrikation erwies sich das Material wegen zu geringer Plasticität unbrauchbar. — Ador und Rilliet (3) analysirten ein plastisches Mineral von Collonges beim Fort l'Ecluse, Departement Ain, welches sich vom Kaolin durch geringeren Gehalt an Kieselsäure, durch höheren an Wasser unterscheidet. Von letzterem entweichen 13 Proc. erst in der Rothgluth. Sie fanden beim Aufschlieſsen mit Soda 38·22 Proc. SiO_2 und 35·40 Proc. Al_2O_3; bei Anwendung von concentrirter Salzsäure 39·60 Proc. SiO_2 und 34·01 Proc. Al_2O_3. — Ueber den Gehalt französischer Kaoline an Zinn, vgl. oben (4).

J. Rumpf (5) fand auf dem Michaelerberge bei Tüffer, Steiermark, an der Grenze zwischen Leithakalk und Trachyt

(1) Dingl. pol. J. **212**, 60. — (2) Jahrb. Min. 1874, 675. — (3) N. Arch. ph. nat. **49**, 242. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1242. — (5) Min. Mitth. 1874, 282.

Knollen eines amorphen, verschiedenartig gelb, roth und braun gefärbten Minerals. Die von R. Haller ausgeführten Analysen einer orangerothen (A) und einer leberbraunen Varietät (B) beweisen, dafs es sich um ein dem *Halloysit* verwandtes Mineral handelt.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A	31·01	40·47	2·26	1·64	Spur	24·27	99·65	2·06
B	25·66	30·82	1·37	—	14·34	27·68	99·87	—

A. Kenngott (1) macht auf die Unzulänglichkeit der vorhandenen *Bol*analysen aufmerksam, indem Er der gewöhnlichen Auffassung, welche im Bol nur die Thonerde und das Eisenoxyd neben SiO_2 und H_2O als wesentlich betrachtet, entgegen in mehreren Bolen Kalk nachweist. Schon die leichte Schmelzbarkeit der Proben (von Striegau in Schlesien, Lemnos, Altenberg bei Aachen, Habichtswald und Kaiserstuhl) zeigt, dafs kein reines Aluminiumsilicat vorliegen kann.

Nach F. Sandberger (2) zeigen die *Zeolithe* in den Drusen der Feldspathbasalte von Geisnidda, Vogelsberg, folgende Altersfolge : 1. Gismondin, 2. Phillipsit, 3. Chabasit.

M. Bauer (3) tritt für die specifische Selbstständigkeit Seines *Seebachits* (4) ein, welche von P. Groth (5) bezweifelt worden war. Wir benutzen diese Publication, um nachträglich eine von Lepsius ausgeführte Analyse des fraglichen Minerals zu reproduciren :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
44·77	22·10	7·51	3·18	22·07	99·63.

A. Streng (6) beschreibt mehrere Vorkommen von *Phillipsit* krystallographisch. Für die Altersfolge der secundären Mineralien im Basalte des Limberger Kopfes bei Buchholz, östlich vom Siebengebirge giebt Er vom ältesten beginnend folgende Reihe : Phillipsit, Apophyllit (7), Mesolith, Kalkspath.

(1) Jahrb. Min. 1874, 171. — (2) Jahrb. Min. 1874, 173. — (3) Jahrb. Min. 1874, 522. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1128. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, 351. — (6) Jahrb. Min. 1874, 561. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1259.

Th. Petersen (1) analysirte den früher als Puflerit dem Prehnit zugerechneten *Desmin* vom Puflerloch bei der Seifseralpe. Derselbe ist beinahe wasserhell, schwach grünlich, weifs gefärbt und findet sich, von Chabasit, seltener von Analcim und Thomsonit begleitet, in Höhlungen des Augitporphyrs. A giebt die Werthe der Analyse, B die der Desminformel $CaAl_2Si_6O_{16} + 6H_2O$.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A	55·61	15·62	7·33	2·01	0·47	18·19	99·23	2·167
B	57·42	16·43	8·93	—	—	17·22	100	—

A. Streng (2) giebt krystallographische Details über *Gismondin* vom Schiffenberg bei Giefsen, welcher hier übrigens jünger als Phillipsit ist (3).

Nach G. vom Rath (4) kommen in Drusen des Turmalingranits von Elba an zeolithischen Mineralien *Desmin, Stilbit* und ein neuer Zeolith, *Foresit,* vor. Der Foresit krystallisirt rhombisch, zeigt $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, 0P und seltener P und scheint, soweit unvollkommene Messungen einen Schlufs gestatten, mit Desmin isomorph zu sein. Die Analyse A entspricht den Werthen B der Formel Na_2O, $3CaO$, $8Al_2O_3$, $24SiO_2$, $24H_2O$.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A	49·96	27·40	5·47	0·40	0·77	1·38	15·07	100·45	2·403 bis 2·407
B	49·27	28·14	5·76	—	—	2·05	14·78	100	—

Gleichzeitig tritt auch *Pollux* sowohl in derben Massen, als in Krystallen auf. Von letzteren wog ein Exemplar 71 g, während das bekannte der Pariser Ecole des mines nur 20 g wiegt. Das spec. Gewicht bestimmte vom Rath zu 2·877, den Wassergehalt zu 2·54 Proc.

S. R. Paykull (5) nennt *Rauit* einen vermuthlich durch Zersetzung des Eläoliths entstandenen, dem Thomsonit verwandten Zeolith von der Insel Lamö bei Brewig, Norwegen. Das grau-

(1) Aus dem 14. Ber. des Offenbacher Vereins für Naturkunde in Jahrb. Min. 1874, 480. — (2) Jahrb. Min. 1874, 578. — (3) Vgl. Sandberger's Beobachtungen, diesen Jahresber. S. 1264. — (4) Pogg. Ann. 152, 31; Jahrb. Min. 1874, 516. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1334.

schwarze, feinkörnige Mineral zeigt keine Krystallformen, besitzt die Härte 5 und schliefst kleine Mengen von Hornblende u. s. w. ein. Die Analyse wird auf die Formel $(Na_2, Ca)O, Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$, worin $Na_2 : Ca = 2 : 1$, bezogen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
39·21	31·79	0·57	5·07	11·55	11·71	99·90	2·48 bis 18°.

J. P. Cooke (1) publicirt eine Monographie über die *Vermiculite* und ihre chemisch-krystallographischen Beziehungen zu den Glimmern. Mit Uebergehung des krystallographischen Details entnehmen wir der Arbeit folgende Analysen :

1. *Sterlingit* von Sterling, Massachusetts, ein dem Damourit nahe stehendes Mineral, von dem ihn nur eine Differenz in dem Winkel der optischen Axen unterscheidet. Gelb bis gelblichweifs, Perlmutterglanz, Härte 2 bis 3. Analysirt von C. E. Munroe. — Unter dem Namen *Culsageeit* wird eine Varietät des Jefferisits von der Culsagee-Grube, Macon County, Nordcarolina, beschrieben, lichter gefärbt und spaltbarer als dieser. Von den von F. A. Genth (2) publicirten Analysen differiren die Cooke's nur hinsichtlich des Wassergehaltes (Analysen Nr. 2 bis 4). — *Hallit* endlich wird ein vermuthlich hexagonal krystallisirendes glimmerartiges Mineral von grüner oder gelber Farbe genannt, das sich zu East Nottingham, südlich von Oxford, Chester County, Massachusetts, in Serpentin vorfindet. Die Analysen 5 und 6 beziehen sich auf die grüne, 7 und 8 auf die gelbe Varietät und wurden von C. E. Munroe ausgeführt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	48·87	36·45	3·36	—	—	10·86	5·19	99·73	2·828 bis 2·832
2.	37·58	19·73	5·95	0·58	25·13	—	11·09	100·06	2·225
3.	37·43	19·75	5·95	0·58	25·58	—	11·09	100·38	
4.	37·10	20·22	5·95	0·58	25·07	—	11·09	100·01	
5.	35·97	7·61	8·83	1·13	31·34	0·43	14·32	99·63	2·398
6.	35·80	7·29	8·73	1·13	31·56	0·49	14·38	99·38	
7.	35·17	7·74	9·76	0·32	31·61	0·56	14·65	99·81	2·402
8.	35·34	7·42	9·61	0·32	31·41	0·65	14·91	99·66	

In 7 und 8 Spuren von Mn.

A. Schrauf (3) führt für den Fall, dafs sich im monoklinischen Systeme zwei der Axenparameter wie im hexagonalen

(1) Proceedings of the American academy of arts and sciences 1874, 35; Jahrb. Min. 1874, 635. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1157 (Analysen Nr. 44 und 45). — (3) Min. Mitth. 1874, 161.

Systeme verhalten, d. h. wie $\sqrt{3}$: 1, den Namen *klinohexagonales Subsystem* ein und findet nach den Kokscharow'schen Messungen diesen Fall in der Natur für *Klinochlor* verwirklicht. Es führen dieselben nämlich auf das Axenverhältniß $\sqrt{3} \times 0{\cdot}99991 : 1 : 1{\cdot}97201$. Einen Vorgänger hat Schrauf in A. E. Nordenskjöld, der, wie Schrauf berichtet, bei Untersuchungen des monoklinen *Thomsenoliths* auf ein Axenverhältniſs 1 : 1 : 1·0444 stieſs und hierfür den Namen *klinoquadratisches Subsystem* einführte. — E. F. Neminarz (1) analysirte grüne, durchsichtige Tafeln des *Klinochlors* von Chester County, Pennsylvanien.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe
31·08	13·85	1·09	1·55	2·33	33·50	0·81	11·53	100·74

Spec. Gew. = 2·705.

A. J. Egger (2) untersuchte einen *Ripidolith* aus dem Zillerthal.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
26·02	20·16	1·07	28·08	0·44	15·50	9·65	100·92	2·955.

G. A. Bertels (3) bezeichnet mit dem Namen *Phäactinit* ein neues Mineral der Chloritgruppe, zwischen Melanolith und Delessit stehend. Dasselbe findet sich als Umsetzungsproduct der Hornblende in dem von Bertels Isenit genannten Gesteine (4) und bildet strahlige, im polarisirten Lichte deutlich krystallinische Massen von schmutzig graubrauner Farbe. Härte = 2. Spec. Gewicht = 2·997 bis 3·057 bei 20°. Mit Salzsäure behandelt scheidet es die Kieselsäure unter Wahrung der Form ab. Die Analyse A wird unter B durch Abzug allen Eisenoxyduls und einer entsprechenden Menge Oxyds als Magneteisen corrigirt, weil die Masse auf die Magnetnadel wirkt und sich die Einsprenglinge auch mikroskopisch nachweisen lassen. C giebt die Werthe der Formel $2\,RO, 2\,R_2O_3, 4\,SiO_2 + 3\,H_2O$, worin RO = CaO, MgO und wenig MnO,

(1) Min. Mitth. 1874, 176; Jahrb. Min. 1874, 868. — (2) Min. Mitth. 1874, 244. — (3) Separatabdruck aus Verh. d. Würzburger physik.-medicin. Ges. [2] 8. — (4) Dieser Bericht unter Geologie.

R_2O_3 aber Al_2O_3 und Fe_2O_3 zu ungefähr gleichen (äquivalenten) Mengen bezeichnet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	Summe
A (gef.)	32·78	15·60	29·90	2·98	1·15	4·90	6·74	7·51	101·56
B (corr.)	35·5	16·9	25·4	—	1·4	5·3	7·2	8·1	99·8
C (ber.)	36·7	15·7	24·5	—	—	6·1	8·5	8·2	99·7

E. Becker (1) hatte früher in Gemeinschaft mit M. Websky eine dem nassauischen Aphrosiderit (2) ähnliche Substanz aus dem Granite von Striegau, Schlesien, untersucht und dieselbe nach den Resultaten der von Ihm (A) und Websky (B) ausgeführten Analysen unter dem Namen *Strigovit* auf die Formel $4(RO, SiO_2) . 3 R_2O_3 . 2 SiO_2 + 8 H_2O$ bezogen. M. Websky (3) wiederholte die Untersuchung mit vollkommen frischem Materiale und erhielt die Werthe unter C, welche Er der Formel $H_4\overset{II}{R}_2(\overset{VI}{R}_2)Si_2O_{11}$, worin $\overset{II}{R}_2 = {}^3/_2 Fe + {}^1/_2 (Mn, Ca, Mg)$ und $(\overset{VI}{R}_2) = {}^2/_3 (\overset{VI}{Al}_2) + {}^1/_3 (\overset{VI}{Fe}_2)$ ist, unterordnet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Sp.G.
A	32·62	16·66	16·04	16·74	—	2·02	3·16	12·37	99·61	—
B	32·60	14·08	21·94	12·47	—	—	3·82	14·81	99·72	2·788
C	28·425	16·604	11·432[1])	26·211[1])	7·247	0·364	0·364	9·309	99·956	3·141[2])

[1]) Diese Zahlen resultiren bei einer Bestimmung des FeO durch Titriren; eine Controlbestimmung durch Reduction von Gold aus Goldchlorid ergab 12·106 Proc. Fe_2O_3 und 25·604 Proc. FeO. — [2]) Bei 19°; eine zweite Bestimmung ergab 3·146 bei 13·5°.

Leffler (4) analysirte ein dem Serpentin äufserlich sehr ähnliches Mineral von Langenbielau, Schlesien, und bezog die Resultate auf die Formel $3(3 MgO, SiO_2) + 2(Al_2O_3, SiO_2)$, indem Er den geringen, erst in hoher Temperatur entweichenden Wassergehalt vernachlässigte. M. Websky (5) macht aber darauf aufmerksam, dafs sich eine weit zutreffendere Formel aufstellen läfst, wenn man diesen Wassergehalt mit in Rechnung zieht. Er giebt dem Minerale den Namen *Allophit* und die Formel $H_6Mg_{15}Al_8Si_{10}O_{50}$. Die Leffler'sche Analyse hatte ergeben:

(1) Dissertation, Breslau 1868; Jahrb. Min. 1869, 236. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 739; f. 1872, 1124. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **25**, 388; Jahrb. Min. 1874, 301. — (4) Dissertation, Breslau 1873. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **25**, 399.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
36·225	21·925	2·175	0·850	35·525	2·975	99·675	2·641.

Ueber ein neues Silicat, *Grochauit,* siehe oben unter Magnochromit (1).

Nach A. Frenzel (2) ist der für Lillit gehaltene Ueberzug der Freiberger Pseudomorphosen von Eisenkies und Magnetkies ein dem *Neolith* nahestehendes Mineral der Zusammensetzung A. Die Werthe unter B entsprechen der Formel : $4FeO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2 + 3H_2O$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
A	22·28	16·82	2·44	41·19	4·23	1·82	1·31	8·88	98·97
B	21·25	18·20	—	50·99	—	—	—	9·56	100.

K. John (3) analysirte eine in böhmischen Melaphyrmandelsteinen vorkommende *Grünerde.*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	CO_2	H_2O	Summe
34·17	11·34	1·77	14·87	24·19	2·26	1·60	12·52	102·72.

Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Vanadinaten und mit Fluoriden.

Nach A. Brezina (4) hat Guiscardi schon 1856 Seinen *Guarinit* (5) als rhombisch beschrieben, also früher als V. v. Lang (6). Die Axen berechnete Guiscardi zu 1 : 0·9896 : 0·3712.

E. S. Dana (7) giebt eine kritische Uebersicht sämmtlicher am *Datolith* beobachteter Flächen. — J. L. Smith (8) veröffentlicht die Analyse eines *Datoliths* von Santa Clara, Californien, dessen Mineralassociation oben (9) geschildert wurde.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1247. — (2) Jahrb. Min. 1874, 676. — (3) Min. Mitth. 1874, 243. — (4) Min. Mitth. 1874, 285. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 717. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1160. — (7) Min. Mitth. 1874, 1; Jahrb. Min. 1874, 629. — (8) Sill. Am. J. [3] **8**, 434; Compt. rend. **79**, 813; Ann. chim. phys. [5] **3**, 428; Jahrb. Min. 1875, 90. — (9) Vgl. diesen Jahresber. S. 1256.

Das untersuchte Mineral ist ungefärbt, krystallinisch, zeigt aber keine Krystallflächen.

SiO_2	B_2O_3	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
38·02	21·62	33·87	5·61	99·12	2·988.

A. v. Lasaulx (1) prüfte behufs Aufklärung der Differenzen zwischen Seinen und Pisani's (2) Analysen des *Ardennits* oder *Dewalquits* mehrere Varietäten auf Arsen. Während die dunkle Varietät, die Seinen und Bettendorff's Untersuchungen zu Grunde gelegen hatte, wiederholt als *arsenfrei* befunden wurde, ergab eine weit hellere Varietät eine mit Pisani's Analyse beinahe identische Zusammensetzung (28·82 Proc. SiO_2, 6·64 Proc. As_2O_5, spec. Gewicht = 3·662), eine der Farbe nach mittlere Varietät auch einen mittleren Gehalt an As_2O_5 (2·76 bis 2,982 Proc.). Lasaulx erklärt die Erscheinung durch isomorphe Vertretung der Vanadinsäure durch Arsensäure und nimmt für den von Ihm eingeführten Namen Ardennit die Priorität gegenüber dem Dewalquit in Anspruch.

H. Klemm (3) publicirt mehrere *Topas*analysen, welche Er auf die Formel $5\,Al_2O_3,\ SiO_2 + Al_2F_6,\ SiF_4$ bezieht.

1. Pyrophysalit, 2. Topas von Miask, 3. von Freiberg (? der Referent), 4. Werthe der Formel unter Umrechnung der Fluoride in die entsprechenden Oxyde :

	1.	2.	3.	4.
F	17·106	17·167	17·447	17·50
SiO_2	33·643	33·469	33·323	33·16
Al_2O_3	56·218	56·529	56·350	56·70.

Titanate, Molybdate, Wolframiate.

N. v. Kokscharow (4) mafs einen kleinen, aber sehr flächenreichen und scharf ausgebildeten *Titaneisen*krystall aus

(1) Jahrb. Min. 1874, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1126; f. 1873, 1181. — (3) Aus einer Dissertation in Arch. Pharm. [3] 4, 258; Jahrb. Min. 1874, 189. — (4) Compt. rend. 79, 734; Ann. chim. phys. [5] 3, 471.

dem Goldsande von Atliansk bei Miask. Der Krystall zeigt deutlich tetraëdrische Ausbildung und führt zu den Grundzahlen R = 85°30′56″ und 94°29′4″; 0R : R = 122°1′32″; Hauptaxe : Nebenaxen = 1·38458 : 1. Das spec. Gewicht wurde zu 4·75 bestimmt.

J. L. Smith (1) analysirte den *Warwickit* (2) von Neuem und bezieht die gefundenen Werthe (A) auf die Formel $5 MgO, 3 B_2O_3 + (MgO, FeO), 2 TiO_2$ (B).

	B_2O_3	TiO_2	MgO	FeO	SiO_2	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	27·80	23·82	36·80	7·02	1·00	2·21	98·65	3·362
B (ber.)	30·57	23·58	35·36	10·49	—	—	100	—

C. Zerrenner (3) beschreibt hemimorphe Krystalle von *Molybdänblei* vom oberen Schwarzgrubner Gange zu Přibram.

A. Carnot (4) untersuchte die bei Meymac, Departement Corrèze (5), vorkommenden Wolframiate.

1. bis 3. *Wolfram.* Spec. Gew. = 6·54. 1. und 2. Schwarze, glänzende Fragmente, Strich braun; 3. Blätterig, schwarz und graulich geadert, Strich grau. — 4. und 5. *Scheelit.*

	WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Ta_2O_5	X [1])	H_2O	Summe
1.	74·75	16·17	6·40	0·40	0·17	0·95 [2])	1·12	—	99·96
2.	74·25	15·85	6·51	0·80	0·04	1·10 [2])	—	0·70	99·25
3.	72·67	14·70	2·28	0·70	Spur	0·90 [2])	4·00	1·55	99·50 [3])
4.	74·50	1·05 [4])	0·30 [5])	18·70	—	—	5·20	—	99·75
5.	74·20	1·51 [4])	0·35 [5])	18·84	—	0·40	4·24	—	99·54.

1) Gangart. — 2) In anderen Proben stieg der Gehalt an Ta_2O_5 bis 5 Proc. — 3) Differenz zwischen Summe und Posten. — 4) Fe_2O_3. — 5) Mn_2O_3.

Phosphate, Arseniate.

B. Niederstadt (6) analysirte mehrere Proben des *Phosphorits* von Logrosan, Estremadura, wie derselbe im Handel

(1) Sill. Am. J. [3] 8, 432; Compt. rend. 79, 696; Ann. chim. phys. [5] 3, 425; Jahrb. Min. 1875, 89. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 811; f. 1853, 853. — (3) Min. Mitth. 1874, 91; Jahrb. Min. 1874, 684. — (4) Compt rend. 79, 637. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 107.

vorkommt und für Hamburg einen wichtigen Einfuhrartikel (1872 über 11000 kg) bildet. Vor dem Lahnphosphorit zeichnet sich derselbe durch die unbedeutende Menge von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus, Stoffen, welche das Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in unlösliche veranlassen. Dagegen steht der Gehalt an Säure durch beträchtliche Beimengungen an Quarz hinter dem der Guanosorten um ungefähr 6 Proc. zurück.

	$Ca_3P_2O_8$	$Mg_3P_2O_8$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaF_2	SiO_2	H_2O	Summe
1.	54·691	7·010	8·065	1·200	0·621	0·165	1·520	25·720	0·250	99·242
2.	62·352	1·605	13·688	2·440	0·528	0·985	1·204	16·412	0·175	99·389
3.	57·369	0·708	7·385	1·599	0·453	0·405	1·822	29·428	0·790	99·959
4.	59·594	3·977	13·327	0·858	0·910	0·427	0·983	19·164	0·721	99·961

In 1. und 4. Spuren von Mn.

Nivoit (1) bespricht die *Kalkphosphate* von Ciply, südlich von Mons, Belgien. Dieselben kommen in Knollen von bräunlicher Farbe in Erbsen- bis Faustgröfse vor und bilden ein durch Kalk cementirtes Conglomerat von 0·60 bis 1·50 m Mächtigkeit in der oberen Kreide (A). Die unterteufende Kreide enthält sehr viele kleine Körner, welche sich, bisher für Glaukonit gehalten, bei der chemischen Analyse (B) ebenfalls als Phosphat herausstellen. Verglichen wird das belgische Vorkommen mit einem französischen, dem von Perthes, Departement Ardennes, aus der untern weifsen Kreide (C).

	X [1])	Y [2])	P_2O_5	SO_3	Cl	F	CaO	Fe_2O_3	Summe
A	25·55 [3])	1·30	20·35 [4])	0·12	0·25	0·18	51·60	0·90	100·13 [5])
B	31·00	2·10	11·13 [6])	—	—	—	54·00	1·10	99·33
C	25·10 [7])	1·65	21·10 [8])	—	0·14	n. best.	50·89	1·20	100·08.

1) Glühverlust (Wasser, organische Substanz, Kohlensäure). — 2) Sand und Thon. — 3) Hiervon 0·35 Proc. N. — 4) 44·42 Proc. $Ca_3P_2O_8$ entsprechend. — 5) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. — 6) 24·30 Proc. $Ca_3P_2O_8$. — 7) Hiervon 0·25 Proc. N. — 8) 46·06 Proc. $Ca_3P_2O_8$ entsprechend.

H. B. Yardley (2) untersuchte *Koprolithen* von Jerusalem. Die Proben waren schon gepulvert als sie in die Hand des Analytikers kamen; nähere Angaben über den Fundort u. s. w. fehlen.

(1) Compt. rend. 79, 256. — (2) Chem. News 29, 280.

H_2O	S	P_2O_5	CO_2	SO_3	CaO	Fe_2O_3	Sand	Summe
9·41	2·22	11·05 [1])	2·33 [2])	3·87	18·40	4·25	53·30	99·83.

[1]) Entsprechend 24·12 Proc. $Ca_3P_2O_8$. — [2]) Entsprechend 5·29 Proc. $CaCO_3$.

F. Radominski (1) beschreibt unter dem Namen *Kararfveit* ein bisher für Gadolinit gehaltenes Mineral von Kararfvet bei Fahlun, Schweden. Charakteristisch für dasselbe ist ein Gehalt an Fluor. Von hellgelber bis brauner Farbe tritt es in unvollkommenen Krystallen und krystallinischen Massen bis über 1 kg schwer mit Gadolinit und Hjelmit in Albit auf. Die mit sehr unreinem Material ausgeführten Analysen ergaben im Mittel :

X [1])	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	F	H_2O	Summe	Sp. Gew.
67·40	1·24	Spur	0·32	27·38	4·35	Spur	100·69	4·93.

[1]) Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

A. Frenzel (2) belegt ein früher zu Haidingerit gerechnetes monoklin krystallisirendes Mineral von Joachimsthal mit dem Namen *Wapplerit,* nachdem zwei Analysen (A und B) auf die von der Formel des Haidingerits abweichende Zusammensetzung 2 CaO, As_2O_5, 8 H_2O (C), worin etwas CaO durch MgO ersetzt ist, hinweisen. Bei 100° verliert es 5 H_2O, den Rest bei 360°, so daſs es sich bei ersterer Temperatur in Haidingerit (2 CaO, As_2O_5, 3 H_2O) umwandelt.

	As_2O_5	CaO	MgO	H_2O	Summe
A (gef.)	47·70	14·19	8·29	29·40	99·58
B (gef.)	47·69	15·60	7·35	29·49	100·13
C (ber.)	47·33	23·04	—	29·63	100.

A. Weisbach (3) beschreibt einen neuen Fund von *Roselith,* von welchem Minerale bisher nur zwei Stufen bekannt waren, ebenfalls wie die frühern von Schneeberg, aber im Gegensatze zu den älteren Krystallen tafelförmig durch Vorwalten von $\infty\bar{P}\infty$, während bei den ersteren $\breve{P}\infty$ groſs entwickelt ist. Nach einer Revision der in Freiberg aufbewahrten Stufe erklärt Sich Weisbach für die Annahme eines *rhombischen* Krystallsystems

(1) Compt. rend. **79**, 764; Bull. soc. chim. [2] **21**, 8 und 293; Jahrb. Min. 1875, 90. — (2) Min. Mitth. 1874, 279; Jahrb. Min. 1875, 315. — (3) Jahrb. Min. 1874, 46.

und glaubt, da das Strichpulver farblos ist, dafs die rothe Farbe des Roselith's zufällig und der durch Children's qualitative Analyse nachgewiesene Kobaltgehalt unwesentlich sei. — C. Winkler (1) publicirt eine quantitative Analyse (A) des neuen Roselithvorkommens, die Er auf die Formel 3 RO, $As_2O_5 + 2H_2O$ (B), worin R = Ca, Mg und Co im Verhältnisse 18 : 5 : 7 ist, bezieht.

	CaO	MgO	CoO	As_2O_5	H_2O	Summe
A (gef.)	23·72	4·67	12·45	49·96	9·69	100·49
B (ber.)	22·95	4·55	11·96	52·35	8·19	100.

A. Schrauf (2) liefert eine ausführliche Monographie, welche neben historischen Notizen und eingehenden krystallographischen Untersuchungen chemische Analysen des ältern und neuern Vorkommens enthält. Den morphologischen Bestimmungen entnehmen wir nur, dafs A. Schrauf ein *triklines* Krystallsystem fand mit dem Axenverhältnifs = 2·2046 : 1 : 1·4463 und den Winkeln 91°0′, 89°26′ und 90°40′, also nur wenig von rechten Winkeln abweichend. Die Analysen beziehen sich sowohl auf das ältere (A), als das neuere Vorkommen (B), und lassen die Möglichkeit offen, in der Formel 10 oder 12 H_2O anzunehmen; jedoch ist Schrauf zu der erstern Annahme geneigt. Hinsichtlich der übrigen Stoffe führt A zu 6 CaO, 2 MgO, 4 CoO, 4 As_2O_5, B zu 7 CaO, 2 MgO, 3 CoO, 4 As_2O_5, so dafs sich bei Annahme von 12 H_2O für beide Vorkommen die allgemeine Formel 3 RO, As_2O_5, 3 H_2O ergeben würde (3).

C. Werthe der Formel 6 CaO, 2 MgO, 4 CoO, 4 As_2O_5, 10 H_2O. — D. Dieselbe Formel mit 12 H_2O. — E. Formel 7 CaO, 2 MgO, 3 CoO, 4 As_2O_5, 10 H_2O. — F. Dieselbe Formel mit 12 H_2O.

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 192; Jahrb. Min. 1874, 870. — (2) Min. Mitth. 1873, 292 und 1874, 137; Jahrb. Min. 1874, 869. — (3) Hierzu Bemerkungen A. Weisbach's in Jahrb. Min. 1874, 871; A. Schrauf's in Jahrb. Min. 1875, 55.

	CaO	MgO	CoO	As_2O_5	H_2O	Spec. Gew.
A	19·2	4·8	15·9 [1])	49·6	10·5	3·585 bis 3·738
B	21·9	4·3	12·1 [1])	50·9	10·8	3·506
C	18·50	4·40	16·52	50·66	9·91	—
D	18·14	4·31	16·16	49 68	11·66	—
E	21·81	4·42	12·52	51·21	10·04	—
F	21·38	4·36	12·29	50·19	11·78	—

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

A. Frenzel (1) bestätigte durch eine erneute Analyse die Annahme H. Ferber's (2), wonach der *Cabrerit* aus der Sierra Cabrera, Spanien, der Formel 3(NiO, MgO), As_2O_5, 8 H_2O entspricht :

As_2O_5	NiO	CoO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
41·42	25·08	1·49	6·94	25·78	100·66	2·92 bei 16°.

C. Winkler (3) giebt für Weisbach's *Rhagit* (4) die genauere Zusammensetzung, wie folgt, an :

A. Analyse; B. auf 100 reducirt nach Abzug der Verunreinigungen; C. Werthe der Formel 5 Bi_2O_3, 2 As_2O_5 + 8 H_2O.

	Bi_2O_3	As_2O_5	Fe_2O_3 Al_2O_3	CoO	CaO	H_2O	X [1])	Summe
A (gef.)	72·76	14·20	1·62	1·47	0·50	4·62	3·26	98·43
B (corr.)	79·45	15·50	—	—	—	5·05	—	100
B (ber.)	79·49	15·62	—	—	—	4·89	—	100.

[1]) Bergart.

N. v. Kokscharow (5) unternahm eine Reihe von Messungen an *Skorodit*krystallen, ohne daſs die Resultate unter einander oder mit denen anderer Autoren befriedigend gestimmt hätten. Aus Seinen besten Messungen leitet Er das Axenverhältniſs : Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1·15774 : 1·13809 : 1 ab. — Ferner macht Er darauf aufmerksam, daſs der verstorbene N. v. Nordenskjöld das durch Zersetzung des Arsenkieses im Gebirgszuge Adun-Tschilon, Nertschinsker Gebiet, gebildete Mineral, welches allgemein für

(1) Jahrb. Min. 1874, 682. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1868, 306. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 190. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1135. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **19**, 564.

erdigen Skorodit gehalten wird, für eine besondere Species erklärte, welcher Er den Namen *Jogynait* gab.

A. Frenzel (1) nennt *Miriquidit* ein mit Kupferuranglimmer zu Schneeberg brechendes Mineral von schwärzlich bis gelblich brauner Farbe. Die qualitative Untersuchung ergab PbO, Fe_2O_3, As_2O_5, P_2O_5 und H_2O; eine quantitative Analyse gestattete die geringe, mit Brauneisen, Eisenocker u. s. w. verunreinigte Menge nicht, doch erwies sich die Verbindung als sehr basisch. G. vom Rath fand die kleinen Kryställchen nach R. — $^1/_2$ R zusammengesetzt. R = 66°, woraus a : b : b : b = 3·3630 : 1 : 1 : 1.

Carbonate, Nitrate, Borate, Sulfate, Sulfate mit Carbonaten.

N. v. Kokscharow (2) veröffentlicht Messungen an *Aragonit*krystallen von Bilin, welche auf das Axenverhältnifs : Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1·15763 : 1,60657 : 1 führen.

G. vom Rath (3) beschreibt einen ausgezeichneten *Kalkspath*krystall vom Oberen See, Nordamerika, E. S. Dana (4) einen *Kalkspath*drilling von Dognazka, Ungarn. Individuen der Form $^7/_2$ R sind nach 2 R mit einander verwachsen. — G. Tschermak (5) erwähnt eine besonders schöne Stalagmitengruppe von *Kalkspath* aus der Adelsberger Grotte.

Nach A. Carnot (6) lassen sich unter den *Wismuthspath*proben, welche dem Ausgehenden der Gänge von Meymac, Departement Corrèze (7), entnommen sind, nach der Verschiedenheit des Gehalts an Kohlensäure und Wasser drei Typen unterscheiden, von denen Er die unten folgenden Analysen und

(1) Vorläufige Mitth. in Jahrb. Min. 1872, 939; ausführlicher Jahrb. Min. 1874, 673. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **19**, 558. — (3) Pogg. Ann. **152**, 17; Jahrb. Min. 1874, 732. — (4) Min. Mitth. 1874, 180. — (5) Min. Mitth. 1874, 179. — (6) Compt. rend. **79**, 304. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229 und S. 1236.

physikalischen Beschreibungen giebt. Das Mineral ist offenbar ein Zersetzungsproduct des Schwefelwismuths (1), das im Innern des Ganges vorkommt.

1. Typus : Grauweifs, etwas blätterig, Strich grauweifs; 2. Typus : Dunkelgrau, mitunter etwas grünlich, faserig, Strich grau; 3. Typus : Weifs, erdig mit gelblichen Stellen, Strich weifs.

	1.	2.	3.
Wismuthoxyd	89·75	87·50	86·90
Bleioxyd	0·55	0·44	0·40
Kupferoxyd	Spur	—	—
Eisenoxydul	0·53	0·50	0·43
Kalk	0·35	0·55	0·38
Magnesia	Spur	0·07	0·05
Schwefelsäure	0·25	0·22	0·13
Arsensäure	0·73	0·80	0·65
Antimonsäure	0·57	1·25	1·20
Chlorwasserstoff	0·37	0·20	0·14
Kohlensäure	3·74	4·15	5·35
Wasser	2·76	3·55	3·02
Gangmasse	0·20	0·30	1·10
Summe	99·80	99·53	99·75 [1]
Spec. Gew.	6·94	7·26	7·08

[1] Im Original steht fälschlich : 99·57.

Andere Analysen ergaben ziemlich constante Werthe (86 bis 90 Proc.) für Bi_2O_3, aber folgende variable für CO_2 und H_2O :

CO_2	3·96	3·74	4·15	5·35	4·82	3·14	3·57	5·35	6·43
H_2O	2·54	2·76	3·55	2·40	3·13	4·86	4·50	3·02	1·94
Summe	6·50	6·50	7·70	7·75	7·95	8·00	8·07	8·37	8·37.

X. Ducloux (2) nennt *Rivotit* ein amorphes gelbgrünes bis dunkel graugrünes Mineral, das sich, mit Malachit verunreinigt und in Kalk eingeschlossen, am Westabhange der Sierra del Cadi, Provinz Lerida, Spanien, vorfindet. Die Resultate der Analyse bezieht Er auf die eigenthümliche Formel $Sb_2O_5 + 4 (Cu, Ag)CO_3$.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1236. — (2) Compt. rend. 79, 1471; Jahrb. Min. 1875, 90.

Sb_2O_5	CO_2	CuO	AgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
42·00	21·00	39·50	1·18	Spur	103·68	3·55 bis 3·62.

Nach A. Guyard (H. Tamm) (1) rührt die gelbe Färbung des natürlichen *Salpeters* von Kaliumchromat, die violette von Mangannitrat her. Die gelben erdigen Flecke, welche die begleitenden Gesteine mitunter zeigen, werden auf Calcium- und Magnesiumchromat zurückgeführt. Jod tritt nach Demselben im Salpeter als Kaliumjodat, nicht als Natriumjodat oder Jodnatrium auf, mitunter aber auch als überjodsaures Salz, dann aber immer als überjodsaures Natrium.

G. Tschermak (2) führt unter dem Namen *Ludwigit* ein neues Mineral ein, das mit Magneteisenerz in körnigem Kalke bei Morawitza, Banat, vorkommt. Dasselbe ist faserig, von schwarzgrüner Färbung oder dunkelschwarz mit einem Stiche ins Violette und erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung vollkommen frei von Magneteisenbeimengungen. Von den beiden unten reproducirten Analysen bezieht sich A auf die grüne, B auf die dunklere Varietät. Sie wurden von E. Ludwig und L. Sipöcz ausgeführt. Die muthmaſsliche Constitution des Minerals wird von G. Tschermak ausführlich discutirt und der Annahme einer Formel 3 MgO, B_2O_3 + RO, Fe_2O_3 der Vorzug gegeben, in welcher für die hellere Varietät R = $Fe_{2/3}$ + $Mg_{1/3}$, für die dunklere R = Fe ist. Die berechneten Werthe sind den betreffenden Analysen beigesetzt.

	B_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	16·09	39·92	12·46	31·69	100·16	3·907 bis 3·951
A (ber.)	17·02	38·90	11·67	32·41	100	—
B (gef.)	15·06	39·29	17·67	26·91	98·93	4·016
B (ber.)	16·59	37·91	17·06	28·44	100	—

F. Berwerth (3) untersuchte ein Umwandlungsproduct der schwarzgrünen Varietät des neuen Minerals. Die unten gegebene Analyse wird unter Bezug auf den Befund der minera-

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 60. — (2) Ann. Chem. 174, 112; Min. Mitth. 1874, 58; Jahrb. Min. 1874, 630. — (3) Min. Mitth. 1874, 247.

logischen Untersuchung auf ein Gemenge von Brauneisenerz, Talk, Brucit, Magnesit und Kalkspath gedeutet, eine Annahme, welche wie die Zusammenstellung zeigt, mit der Analyse vollkommen übereinstimmt.

B_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CO_2	SiO_2	H_2O	Summe	Sp. G.
0·80	75·84	Spur	0·09	5·80	1·65	2·83	14·51	101·02	3·41.

	Fe_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SiO_2	H_2O	Summe
Brauneisen	75·44	—	—	—	—	12·73	88·17
Talk	—	—	1·44	—	2·88	0·22	4·54
Brucit	—	—	3·08	—	—	1·39	4·47
Magnesit	—	—	1·40	1·54	—	—	2·94
Kalkspath	—	0·09	—	0·07	—	—	0·16
Ber. Summen	75·44	0·09	5·92	1·61	2·88	14·34	100·28
Analyse [1])	75·34	0·09	5·80	1·65	2·83	14·51	100·22.

[1]) Ausschliefslich der Borsäure.

St. Maskelyne und Flight (1) treten der Ansicht Pisani's, Jannettaz' und Schrauf's (2) bei, dafs im *Lanarkit keine Kohlensäure* enthalten sei. Die Analyse eines sehr reinen Materials ergab Ihnen die Werthe unter A, während die Werthe B der Formel $PbSO_4 + PbO$ entsprechen.

	$SbSO_4$	PbO	Summe
A (gef.)	57·70	42·89	100·59
B (ber.)	57·605	42·395	100

Glühverlust 0·008 Proc. bei 100°, 0·149 Proc. bei Rothgluth.

Nachdem auch der *Caledonit* nach den Untersuchungen Maskelyne's und Flight's *keine Kohlensäure* enthält, würde nur *ein* Sulfocarbonat bekannt sein, der Leadhillit, vielleicht auch Laspeyres' Maxit (3). Maskelyne und Flight (4) fanden nämlich in einem Minerale, das sich optisch und krystallographisch mit Caledonit identificiren liefs, die Werthe A; hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchten Sie einen unzweifelhaften Caledonit mit dem unter B reproducirten Resultate, das Sie auf die Formel $5\,PbSO_4 + 3\,CuH_2O_2 + 2\,PbH_2O_2$ beziehen.

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 103. — (2) Jahresber. f. 1873, 1198. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200. — (4) Chem. Soc. J. [2] **12**, 101.

	$PbSO_4$	PbO	CuO	CO_2	H_2O
A	60·23	25·12	9·41	1·484	—
B	59·49	26·19	9·178	—	3·701.

V. v. Zepharovich (1) veröffentlicht Messungen an den *Glauberit*krystallen von Westeregeln (2) und gelangt zu folgenden Elementen : Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptaxe = 1·2199 : 1 : 1·0275; Axenwinkel = 67°49′10″. — G. Tschermak (3) beschreibt *Glauberit* von Priola, Sizilien.

C. Zerrenner (4) giebt eine Notiz über die verschiedene Beschaffenheit der Flächen an *Schwerspath*krystallen von Přibram.

W. H. Miller (5) stellte krystallographisch-optische Untersuchungen am *Anhydrit* an. — K. v. Fritsch (6) schildert das *Anhydrit*- und *Gyps*-Vorkommen von Airolo und Val Canaria. Es zeigt sich dort die furchtbare Kraft, welche die mit der Umsetzung des Anhydrits zu Gyps verbundene Ausdehnung ausübt, an der Zerreifsung der im sich umwandelnden Gesteine eingeschlossenen Krystalle. Im Anhydrite vollkommen regelrecht ausgebildet, stellen sie im Gypse nur noch auseinander gerissene Trümmer dar. Als solche Einschlüsse werden beschrieben : Bitterspath (4R.0R im Anhydrit, Spaltungsrhomboëder im Gyps), Quarz, in Brauneisenstein umgewandelter Eisenkies, Disthen (häufig oberflächlich in hellen Glimmer oder Talk pseudomorphosirt), Glimmer- und Talkblättchen (wohl meist aus Disthen entstanden, da dieser im Anhydrit häufig, im Gyps selten ist, während für Glimmer und Talk das Umgekehrte gilt), sehr selten Turmalin. Nachdem Disthen und Turmalin bisher noch nicht im Calciumsulfat, wohl aber im Carbonat gefunden wurden, so könnte man hierin eine neue Stütze der alten Ansicht finden, es hätte sich Anhydrit und Gyps aus einem präexistirenden Kalkstein gebildet, wenn dieser Auffassung nicht die Einlagerung und Anlagerung von Kalk und Dolomitbänken,

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 16; Jahrb. Min. 1874, 543. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Pseudomorphosen. — (3) Min. Mitth. 1874, 179. — (4) Min. Mitth. 1874, 92. — (5) Phil. Mag. [4] **47**, 124. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 299.

sowie das Auftreten von Bitterspath im Sulfat selbst widerspräche, da nicht abzusehen, warum sich solche einzelne Partien der allgemeinen Metamorphose hätten entziehen können.

Einige Analysen gesteinsartig auftretenden Gypses, siehe unter „Geologie".

Nach G. Krause (1) kommt im Hangenden des Staſsfurter Salzlagers *Bittersalz* vor. Die Analysen ergaben :

Mg	SO_4	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe
9·73	38·93	48·29	n. best.	—
10·17	40·80	39·45	9·91	100·33

1) bei 140°. — 2) Glühverlust.

Da Bittersalz 51·21 Proc. H_2O erfordert, so betrachtet Krause die Substanz als ($MgSO_4$ + 7 H_2O) + x ($MgSO_4$ + yH_2O). Die Beimengung als wasserfreies Sulfat gedacht, würde einen Gehalt von 3·83 neben 96·38 Proc. Bittersalz ergeben.

M. v. Lill (2) analysirte (A) den *Polyhalit* von Stebnik, Galizien. B giebt die corrigirten Werthe nach Abzug des Eisenoxyds und Chlornatriums.

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	NaCl	Fe_2O_3	H_2O	Summe
A (gef.)	44·47	20·22	27·14	1·61	0·04	6·25	99·73
B (corr.)	45·22	20·56	27·60	—	—	6·35	99·73.

F. Wibel (3) benennt *Guanovulit* ein von C. Gottsche aufgefundenes Mineral. Dasselbe bildet das Innere eines zerquetschten Vogeleies aus rohem Peruguano, während die Schale aus Calciumcarbonat und Calciumphosphat, durch organische Substanz braun gefärbt, besteht. Es ist gelblichweiſs, seiden- bis atlasglänzend, blätterig und liefert beim Umkrystallisiren rhombische Formen. Härte = 2. Bei der Erhitzung verflüchtigt sich bis 100° Nichts, dann tritt bis 145° ein Verlust von 10·91 Proc. aus wenig H_4NCl und vorwiegend H_2O und H_3N bestehend ein, bei 190° Schwärzung. Der Gesammtglühverlust beträgt 36·10 Proc. Eine besondere Bestimmung der entweichenden H_2SO_4 ergab

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 423. — (2) Min. Mitth. 1874, 89. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 392.

24·08 Proc., wodurch sich die organische Substanz aus dem Gesammtglühverluste zu 1·11 berechnet. Ferner ergab die Analyse folgende Werthe :

X [1])	Cl	SO_3 [2])	K_2O	H_3N	CaO P_2O_5 Na_2O	Spec. Gew.
0·26	0·58	48·43	34·75	3·46	1·33	2·33 bis 2·65.

1) Unlöslich in H_2O. — 2) Gesammtmenge.

Aus diesen Daten berechnet Wibel die Zusammensetzung A und bezieht das Mineral auf die Formel $K_7(H_4N)_3H_3$, $(SO_4)_6$ + $4H_2O$ = $(H_4N)_2SO_4$ + $2K_2SO_4$ + $3KHSO_4$ + $4H_2O$ mit den Werthen B :

	H_2O	SO_3	K_2O	$(H_4N)_2O$
A	9·82	49·60	35·49	5·09
B	10·30	50·01	34·27	5·42.

Nach J. Lehmann (1) kommt *Ettringit,* ein neues Mineral, in Kalkeinschlüssen aus der Lava vom Ettringer und Meyener Bellenberg, Eifel, vor. Das Mineral, zuerst mit Chalkomorphit (2) identificirt, ist wie dieser hexagonal mit den Formen : P, ∞P, 0P, $^1/_2$ P und dem Axenverhältnisse 1 : 0·9434. Eine mit sehr wenig Material (0·3623 g) ausgeführte Analyse (A) wird unter Annahme des Verlustes als SO_3 auf die Formel Al_2O_3, $3SO_3$ + $6(CaO, H_2O)$ + $26H_2O$ (B) bezogen :

	Al_2O_3	SO_3	CaO	H_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	7·76	16·64	27·27	45·82 [2])	2·51	100	1·7504
B (ber.)	8·21	19·12	26·77	45·90	—	100	—

1) Verlust. — 2) Bei 120° entwichen 33 Proc., bei 150° 34 Proc., bei 200° 36 Proc., in der Rothglühhitze 45·8 Proc.

C. Hintze (3) stellte vergleichende Untersuchungen zwischen *Leadhillit* und Laspeyres' *Maxit* (4) an. Hiernach wären beide Mineralien *identisch,* aber nach der Formel $2PbSO_4$, $4PbCO_3$, PbO, $2H_2O$ zusammengesetzt. Speciell der Wassergehalt der beiden Substanzen wurde verglichen und ergab für 100° keinen Verlust, für 200° einen sehr geringen (c. 0·1 Proc.),

(1) Jahrb. Min. 1874, 273. — (2) Jahresber. f. 1873, 1178. — (3) Pogg. Ann. 152, 256; Jahrb. Min. 1874, 974. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200.

bei längerer Erhitzung dagegen folgende als gleich zu betrachtende Werthe :

	1h	5h	10h	15h	20h
Leadhillit (Schottland)	0·489	0·848	0·978	1·846	1·785
Maxit (Sardinien)	0·445	0·850	0·966	1·358	1·789.

Ebenso wurde die optische Beschaffenheit (rhombisches Krystallsystem) identisch befunden. Eine Analyse endlich des Maxit ergab die Werthe unter A, während die der Formel entsprechenden unter B verzeichnet sind.

	PbO	SO_3	CO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	80·80	8·17	9·18	2·00	100·15	6·547 bei 18·9°
B (ber.)	80·76	8·27	9·11	1·86	100	—

Fluoride; Chloride; Organoïde.

F. Klocke (1) bespricht Combinationen des *Flufsspathes* aus dem Münsterthale und anderen badischen Fundorten. Als neue Formen werden ∞O 7/3 und 8O4 beschrieben. Beigegeben ist ein kritisches Verzeichnifs aller am Flufsspathe beobachteten Flächen.

Ueber das Krystallsystem des *Thomsenolith* (2) siehe unter Klinochlor (3).

E. S. Dana (4) giebt krystallographische Details einiger australischer *Atakamit*krystalle.

R. Helmhacker (5) publicirt Studien über die Bildung von *Steinsalz*.

F. Sandberger (6) beschreibt ein von dem Entdecker Raymondi nach dem Fundorte Huantajaya im südlichen Peru *Huantajayit* genanntes Mineral, welches in Würfeln und Octaëdern

(1) Separatabdruck aus Berichte der naturforsch. Ges. zu Freiburg 6; Jahrb. Min. 1874, 781. — (2) Dana, System of Mineralogy. 5th Edit., 129. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1267. — (4) Min. Mitth. 1874, 108. — (5) Chem. Centr. 1874, 539, 556 u. 570. — (6) Jahrb. Min. 1874, 174.

krystallisirt und nach einer Analyse Raymondi's aus 20 NaCl auf 1 AgCl besteht.

O. Löw (1) nennt *Wheelerit* ein neues fossiles Harz aus den Kreideligniten von Nacimiento und anderen Orten Neu-Mexico's. Das gelbliche Mineral tritt in Sprüngen oder in dünnen Zwischenlagen der Kohle auf, ist in Alkohol beinahe vollständig löslich, ebenso in Aether, Schwefelsäure, Kali, weniger in Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 154°; höher erhitzt brennt es unter aromatischem Geruche mit rufsender Flamme und Hinterlassung einer voluminösen Kohle. Die Analysen A und B werden auf die Formel C_5H_6O (C) bezogen.

	C	H	O
A (gef.)	73·07	7·95	n. best.
B (gef.)	72·87	7·88	n. best.
C (ber.)	73·11	7·31	19·58.

C. Doelter (2) schlägt den Namen *Duxit* für ein Harz vor, dafs sich als kleines, 25 bis 75 mm mächtiges Flötz in der Braunkohle von Dux, Böhmen, vorfindet. Es ist undurchsichtig, dunkelbraun, schmilzt bei 246°. Die von Fischer ausgeführte Analyse ergab neben 2·72 Proc. Wasser und 1·94 Proc. Asche :

C	H	S	O	Summe	Spec. Gew.
78·25	8·14	0·42	13·19	100	1·133.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

J. D. Dana (3) publicirt eine ausführliche Beschreibung der zahlreichen *Pseudomorphosen* von der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fostergrube (4). Das Magneteisen ist, etwa 40 m mächtig, einem syenitischen Gneifse eingelagert, dessen ver-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 571. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 145. — (3) Sill. Am. J. [3] 8, 371 und 447; Compt. rend. 80, 281; Jahrb. Min. 1875, 310. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1161, 1163, 1175, 1180, 1182 und 1192.

schiedene, zwischen Hornblendeschiefer, Gneifs, Syenit und Granulit schwankende Varietäten bänderweise angeordnet sind. Chondrodit ist dem Magneteisen bis zur Hälfte der Gesammtmasse beigemengt, daneben kommt, wenn auch zurücktretender, Dolomit vor. In Adern des Lagers finden sich die zusammensetzenden Mineralien schön krystallisirt. An vielen Stellen ruft das Lager den Eindruck einer Breccie hervor, eine Zertrümmerung, die wohl namentlich mit der leichten Spaltbarkeit des Chondrodits zusammenhängt und den umändernden Agentien Zugang und Spielraum verschafft hat. Dana beschreibt von dieser Lagerstätte nicht weniger denn *sechszehn* verschiedene Pseudomorphosen, die Er in folgende Abtheilungen unterordnet.

A. Pseudomorphosen, aus *Serpentin* oder aus einem Gemenge von *Serpentin* und *Dolomit* zusammengesetzt : 1. Cubische Krystalle nach einem unbekannten Minerale; 2. Hexagonale Prismen, vermuthlich *nach Kalkspath*; 3. Hexagonale Prismen, vermuthlich *nach Apatit*; 4. Blätterige Aggregate *nach Chlorit* (Ripidolith); 5. Derbe Massen und Krystalle *nach Chondrodit*; 6. Prismatische und derbe Massen *nach Enstatit*; 7. Krystallinische Aggregate *nach Hornblende*; 8. Blätterige bis derbe Massen *nach Biotit*; 9. Rhomboëder *nach Dolomit*; 10. Derbe Massen *nach Brucit*; 11. Rectanguläre Tafeln nach einem unbekannten Minerale.

B. Pseudomorphosen, aus *Brucit* bestehend : 12. Lamellen *nach Dolomit*.

C. Pseudomorphosen, aus *Magneteisen* bestehend : 13. Rhomboëdrische Formen *nach Dolomit*; 14. *Nach Chondrodit* und anderen Mineralien.

D. Pseudomorphosen, aus *Magnetkies* bestehend : 15. Lamellen *nach Serpentin*.

E. Pseudomorphosen, aus *Dolomit* bestehend : 16. *Nach Chondrodit*.

1. Die Stücke besitzen ausgezeichnete hexaëdrische Spaltbarkeit und bestehen theils nur aus Serpentin, theils aus einem Gemenge von diesem Minerale und Dolomit, dessen beide Bestandtheile dann hart an einander anstofsen, ohne in einander überzugehen. Der Serpentin enthält nach einer von Allen ausgeführten Analyse nach Abzug von 2·09 Proc. hygroskopischen Wassers :

SiO_2	MgO	H_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
41·87	42·43	13·40	2·30		100.

Der Dolomit wurde nur qualitativ untersucht. Dafs die Spaltbarkeit dem präexistirenden Mineral und nicht etwa einer chemisch mit Serpentin identischen, morphologisch von ihm verschiedenen Substanz angehört, ergiebt sich aus dem Umstande, dafs die kleinsten Theilchen, so weit sie Serpentin sind, keine, soweit sie von Dolomit gebildet werden, rhomboëdrische Spaltbarkeit besitzen.

Aus der rauhen Oberfläche des Dolomits und der glatten des Serpentins scheint zu folgen, dafs ersterer das ältere Mineral darstellt. Ueber die Natur des präexistirenden Minerals ist nichts Bestimmtes aufzustellen.

2. Die mit 1. auftretenden hexagonalen Prismen bis zu 50 mm Länge enden mitunter in Rhomboëder mit den Winkeln des Kalkspaths. Sie bestehen vorwaltend aus Serpentin mit wenig Dolomit; umkleidet sind sie mit strahligem Serpentin. Die Basis des einen Prisma besteht nur aus Dolomit mit etwas Magneteisen.

3. Regelmäfsige hexagonale Prismen, dem hexaëdrisch spaltbaren Serpentin eingelagert, werden wegen des sonstigen Vorkommens von Apatit in der Grube auf dieses Mineral bezogen. — Nach der Association der bisher beschriebenen Pseudomorphosen werden folgende Acte der Mineralbildung unterschieden: a) Bildung der Kalkspathprismen, b) Umwandlung derselben in Serpentin und Dolomit, c) Ueberkleidung mit faserigem Serpentin, d) Bildung eines Minerals mit sehr deutlichen hexaëdrischen Blätterdurchgängen, e) Umwandlung dieses Minerals in Dolomit und f) theilweise Veränderung des letzteren in Serpentin.

4. Die Serpentin-Pseudomorphosen nach Chlorit sind sehr häufig und in allen Stadien der Umwandlung zu beobachten.

5. Auch der Chondrodit ist sehr häufig in Serpentin umgewandelt. Mitunter sind blafs blaugrüne Serpentinmassen in dunkelgrünen eingeschlossen: es wandelte sich dann Chondrodit sammt der Matrix (vermuthlich Chlorit) in Serpentin um.

6. Die langen faserigen Massen von Enstatit sind bald theilweise, bald gänzlich in Serpentin umgewandelt.

7. Die Hornblende, welche in einen dunkelgrünen Serpentin verwandelt ist, zeigt theilweise noch die ursprüngliche krystallinische Structur.

8. Die 75 bis 100 mm grofsen Tafeln eines grau- oder braunschwarzen Glimmers zeigen als Mittelstadium oft eine Umwandlung zu grünen, unelastischen Chloritblättchen.

9. Dolomit bildet einen apfelgrünen Serpentin, in welchem sich mitunter die letzten Reste des Carbonats durch Salzsäure nachweisen lassen.

10. Brucit, der in faserigen Aggregaten dem Dolomit mitunter eingelagert ist, wird von der Umwandlung des letzteren zu Serpentin ebenfalls ergriffen.

11. In weifser oder graulichweifser Grundmasse liegen grüne rectanguläre Tafeln, oft von wolkigen Partieen des einschliefsenden Minerals umgeben. In der Nähe der Tafeln treten äufserst zahlreich mikroskopische, mit Luft gefüllte Hohlräume auf, die Dana auf ein Zwölftel der Gesammtmasse schätzt. Ihre Häufigkeit wird auch durch die Erhöhung des spec. Gewichts nach dem Auskochen bewiesen. G. W. Hawes fand 2·30 *vor* und 2·48 *nach* dem Auskochen. Grüne Tafeln sowohl, als weifse Matrix bestehen aus Serpentin und die Differenz in der Färbung wird nur durch etwas mehr Eisen in den grünen Tafeln hervorgerufen. Eine Mengung aus weifsem und grünem Materiale ergab nach einer Analyse von G. W. Hawes:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe
41·80	0·95	4·65	38·55	13·95	99·90.

Hinsichtlich des präexistirenden Minerals liegen die Vermuthungen vor, daſs es rhombisch war und daſs es in einer unkrystallisirten Matrix derselben Substanz eingebettet lag. Bei der Umwandlung muſs (dieſs beweisen die Gasbläschen) ein Bestandtheil gasförmig entwichen sein, ein Umstand, der gegen die Präexistenz eines Chrysoliths, auf welchen sonst Vieles hinweist, spricht.

12. Brucit überzieht mitunter, wie der Serpentin, die Chondroditkrystalle und bildet Adern im Gestein. Eine partielle Analyse ergab einen geringen Gehalt an Kieselsäure, von beigemengtem Serpentin herrührend. Die innige Vermischung und die chemische Verwandtschaft mit Dolomit, so wie der gelegentlich noch nachweisbare Gehalt an Kohlensäure machen eine Bildung des Brucits aus Dolomit wahrscheinlich.

13. Dolomit findet sich in allen Stadien der Umwandlung zu Magneteisen.

14. Magneteisen überzieht häufig Chondrodit, vermuthlich als gleichzeitiges Product der Umwandlung des Chondrodits in Dolomit. Dunkel gefärbte Stellen des Serpentins verdanken diese Färbung beigemengtem Magneteisen, welches ebenfalls als Nebenproduct bei der Serpentinisirung gebildet wurde.

15. Die unter 11 beschriebenen Tafeln bestehen mitunter aus Magnetkies, der als ein nachträgliches Umwandlungsproduct des Serpentins betrachtet wird.

16. Die Umwandlung des Chondrodits zu Dolomit läſst sich durch Beweisstücke für alle Stadien des Processes erhärten.

Aus Dana's Schluſsbemerkungen heben wir folgende Sätze hervor: Alle häufigen Mineralien der Erzlagerstätte mit einziger Ausnahme des Magneteisens sind der Serpentinisirung unterlegen. Aus der Allgemeinheit des Processes muſs auf besonders kräftige Agentien (heiſse Lösungen oder Dämpfe) geschlossen werden. Die Erhöhung der Temperatur läſst sich auf Umsetzung von Bewegung in Wärme zurückführen, im Hinblicke auf die bedeutenden Verwerfungen und Zertrümmerungen, denen das Lager unterworfen war. Als Lieferant der Magnesia muſs der Chondrodit betrachtet werden, ein leicht zersetzliches Mineral, welches bei seiner Zersetzung ein wiederum sehr kräftig wirkendes Agens, Fluor, entwickelt. Gleichzeitig mit Serpentin bildeten sich Magneteisen, Dolomit und Brucit. Ueber die Zeitdauer des Processes lassen sich sichere Anhaltspunkte nicht gewinnen. Ferner macht Dana auf die Abhängigkeit aufmerksam, welche zwischen der Serpentinisirung und der Lage der Blätterdurch-

gänge besteht. Von irgend einer Stelle beginnend findet die Umwandlung eine unübersteigliche Grenze an dem nächsten Blätterdurchgange und der dünnen Lage Luft, die sich in denselben eingedrängt. Dieses Gesetz der lagenweisen Verwandlung, „ein für pseudomorphe Umwandlungen allgemein gültiges“, kann vielleicht einiges Licht werfen auf die Form lagenweiser Verwachsungen zwischen Serpentin und Kalkstein, „welche unter dem Namen Eozoon cursiren, d. h. wenn es sich nicht um organische Formen handelt.“ Eine letzte Bemerkung Dana's richtet sich gegen T. St. Hunt, der in vielen Fällen der Bildung durch Umwandlung, namentlich auch der Serpentinisirung, von Umschliefsung (envelopment) spricht, d. h. einer lagenweisen Krystallisation verschiedenen Materials aus einer und derselben Lösung. Dieser Auffassung gegenüber nimmt Dana für die beschriebenen Vorkommnisse einen ächten Umwandlungsprocefs an.

V. v. Zepharovich (1) bestätigt das von G. vom Rath (2) angegebene, später von Reufs bezweifelte Vorkommen von *Silber* pseudomorph *nach Sprödglaserz* zu Pribram.

E. Döll (3) beschreibt folgende Pseudomorphosen : *Fassait nach Vesuvian* von Cziklova; *Silber nach Rothgiltig* von Pribram; *Strahlkies nach Bournonit* von Pribram, *nach Kupferkies* von Schemnitz, *nach Magnetkies* von Dognatzka, Banat.

Nach C. Zerrenner (4) ist die von F. Babanek (5) herrührende Angabe einer Pseudomorphose von Eisenkies *nach Eugenglanz* von Pribram dahin zu berichtigen, dafs *Strahlkies* die verdrängende Substanz ist.

Ueber die Wahrscheinlichkeit, dafs Katzenauge *Quarz* pseudomorph *nach Chrysotil* sei, siehe unter Quarz (6).

F. Sandberger (7) fand die zuerst von Boricky aus

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 33. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 748. — (3) Min. Mitth. 1874, 85. — (4) Min. Mitth. 1874, 93. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1150. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1244. — (7) Jahrb. Min. 1874, 174.

Böhmen beschriebene Pseudomorphose von *Hyalit nach Aragonit* bei Geisnidda, Vogelsberg.

G. vom Rath (1) beschreibt *Serpentin* und *Fassait* in Formen des *Monticellit*, für welchen letzteren Namen Er die Priorität vor Batrachit beweist. Das Muttergestein der ersteren Pseudomorphosen ist ein meist serpentinisirter Spinell im Gemenge mit Fassait und Kalkspath, der Fundort der die Schluchten von Pesmeda und Toal della Foja trennende Felsrücken (2300 m) am Monzoniberg, Tirol. Die Krystalle, welche neuerdings bis zu 5 cm Gröfse vorgekommen sind, sind rhombisch und lassen sich mit denen des vesuvischen Monticellit vollkommen identificiren; ihre Härte ist die des Serpentins, die Farbe lichtbraun bis gelb, selten weifs. Mitunter überzieht eine Haut von kohlensaurem Kalke die Krystalle. Unter dem Mikroskope zeigt sich eine gelbe Grundmasse, von grünen Adern durchschwärmt, welche ihrerseits aus kleinen Kugeln bestehen. Die Analysen (1 bis 3) beweisen, dafs verschiedene Umwandlungsstadien zu Serpentin vorliegen. — Neben diesen Pseudomorphosen finden sich aber auch Aggregate kleiner Fassaitkörner in den Gestalten des Monticellits, mitunter mit einem Kerne von Serpentin (Analyse Nr. 4).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	39·51	0·81	6·79	6·25	n. best.	11·87	—	2·617 bei 20°
2.	41·31	1·34	5·73	6·47	33·08	12·35	100·28	
3.	39·67	1·99	6·08	6·59	34·42	12·36	101·11	
4.	47·69	7·01	3·62	24·57	16·10	1·05	99·94	2·960 bei 18°.

V. v. Zepharovich (2) fand die von R. v. Drasche (3) zu Plaben beobachtete pseudomorphe Masse in Kalkbrüchen von Elcowitz und Ckyn, Böhmen. Das specksteinartige Mineral füllt theils Klüfte des Kalkes aus, theils findet es sich im directen Zusammenhange mit dem Feldspathe eines gangartig auftretenden, stark zersetzten Granits. Die von W. Gintl ausgeführte Analyse ergab :

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 737; Jahrb. Min. 1875, 413; vgl. hierzu die Bemerkung F. Sandberger's, Jahrb. Min. 1875, 625. — (2) Min. Mitth. 1874, 7; Jahrb. Min. 1874, 653. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1204.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	X[1]	Summe	Spec. Gew.
35·31	18·28	1·26	0·83	31·61	13·26	100·55	2·61.

[1]) Glühverlust.

A. Wichmann (1) untersuchte die Substanzen, welche gewöhnlich als Pseudomorphosen *nach Cordierit* aufgefafst werden, mikroskopisch. Es ergab sich ein genetischer Zusammenhang zwischen Cordierit einerseits und folgenden Mineralien andererseits : *Chlorophyllit*, *Praseolith*, *Aspasiolith*, *Gigantolith*, *hartem Fahlunit*, *Pyrargillit* und einigen *Piniten* (grünlichgrauem vom Pinistollen bei Schneeberg, von St. Pardoux, Auvergne, von Penig, Sachsen), während andere Pinite (rother vom Pinistollen, von Aue und von Neustadt bei Stolpen, Sachsen), sowie der Fahlunit (Triklasit) zwar den Charakter pseudomorpher Substanzen besitzen, aber keine Anhaltspunkte darbieten, gerade den Cordierit als ursprüngliche Substanz anzusprechen.

A. Streng (2) beschreibt *Palagonit* in Formen des *Faujasit* von Grofsenbuseck bei Giefsen, zugleich einem neuen Fundorte für das letztere Mineral; ferner Pseudomorphosen von *Bol nach Gismondin* vom Schiffenberg und von Steinbach, ? *Mesotyp nach Gismondin*, *Bol nach Mesotyp*, sowie *Bol* und *Mesotyp nach Chabasit* von Annerod bei Giefsen.

F. Sandberger (3) beobachtete *Phillipsit*, pseudomorph *nach Gismondin*, aus dem Dolerit von Elm bei Schlüchtern.

A. v. Lasaulx (4) bespricht tafelförmige Pseudomorphosen (0 R . ∞R) von *Bitterspath nach Kalkspath* von der Grube Friedrich im Stahlberge bei Müsen.

E. Weifs (5) giebt einen ausführlichen Bericht über die Pseudomorphosen von *Steinsalz nach Steinsalz* und *nach Carnallit* vom Salzbergwerk Douglashall bei Westeregeln. Die ersteren liegen in Salzthon, aus welchem sie sich leicht herauslösen lassen, und stellen weifse, gelbliche oder röthliche Parallelepipede dar,

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 675; Jahrb. Min. 1875, 194. — (2) Jahrb. Min. 1874, 576 u. 586. — (3) Jahrb. Min. 1874, 178. — (4) Jahrb. Min. 1874, 164. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, 552; Jahrb. Min. 1874, 306.

einige mm grofs, mitunter verschobenen Würfeln gleichend. Rechtwinkelige Kanten sind selten, die meisten schief, mitunter alle, so dafs ein Rhomboëder vorzuliegen scheint. Den Kern umhüllt ein papierdünner Ueberzug von Quarz, der beim Einlegen in Wasser allein erhalten bleibt, ähnlich wie solche Hohlräume, von Quarz gebildet, auch schon in der Natur auftreten. Je einen Kern bildet ein einziges Steinsalzindividuum mit durchgehenden Spaltungsrichtungen nach ∞O∞ und ∞O. Den Procefs erklärt Weifs durch Annahme präexistirender Steinsalzwürfel, die ausgelaugt wurden, während sich die Hohlräume durch geringe Contraction der Thonmasse etwas verzerrten. Auf den Wandungen dieser verzogenen Hohlräume schied sich Quarz aus und in sie hinein wurde durch Nachsickern von oben Chlornatrium eingeführt. Möglich, dafs von dem im Anfange vorhandenen Steinsalzwürfel ein kleiner Rest verblieben war, der bei der erneuten Zufuhr wieder wuchs und nun ein einziges, dem verschobenen Hohlraum angeschmiegtes Individuum darstellt. — Die Pseudomorphosen nach *Carnallit* bilden anscheinend hexagonale Formen bis zu 4 cm Gröfse, wie ja auch beim Carnallit das jedem mP entsprechende Brachydoma 2 m$\breve{P}$∞ im Gleichgewichte entwickelt zu sein pflegt, mit oder ohne 0 P. Ueberzogen sind sie von Quarz, gelegentlich auch von Eisenkies und Gyps. Die Färbung wird durch Eisenoxyd hervorgebracht. — Die Analysen wurden von Fuhrmann ausgeführt. — Auch Ochsenius (1) publicirte einige Notizen über diese Pseudomorphosen.

1. Steinsalz nach Steinsalz. 2. Steinsalz nach Carnallit. 3. Salzthon : A. unlöslich (73·81 Proc.), B. löslich (10·79 Proc.).

	NaCl	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Fe_2O_3 Al_2O_3	H_2O [1])	X [2])	Summe
1.	63·71	8·97	2·94	1·66	0·92	4·88	16·92	100
2.	90·85	1·46	0·24	1·04	0·83	4·24	1·84	100

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Rückstand, aus SiO_2, sehr wenig Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestehend.

(1) Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Wiesbaden 1873, 51.

	A.				B.					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	H_2O [1])
3.	38·50	19·64	7·02	8·85	0·81	0·38	4·01	1·18	4·60	15·22.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

V. v. Zepharovich (1) ist geneigt, die von Weifs als Carnallitpseudomorphosen gedeuteten Formen als tesserale anzusehen und sie auf präexistirenden Sylvin zurückzuführen.

Hodges (2) analysirte das *versteinerte Holz* (Cupressoxylon Pritchardi Kraus), das sich an den Ufern des See's Lough Neagh in bedeutender Menge und grofsen Stücken (bis 260 kg schwer) vorfindet. Ueber die Zusammensetzung des Wassers dieses Sees und seine angebliche Betheiligung beim Versteinerungsprocefs, siehe unter Wasseruntersuchungen. Das Holz war äufserlich weifs, innerlich braun und entwickelte beim Erhitzen einen brenzlichen Geruch.

X [1])	Al_2O_3 [2])	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Al_2O_3 [3])	CaO [3])	MgO [3])	SiO_2
6·50	0·68	0·04	0·29	0·25	Spur	1·10	1·95	0·25	89·01.

[1]) Glühverlust und organische Substanz. — [2]) Löslich in HCl.. — [3]) Als Silicat. — Summe = 100·07.

Eine zweite Probe ergab 9·1 Proc. Glühverlust, 84·5 Proc. SiO_2 und 1·5 Proc. Fe_2O_3 und Al_2O_3. — G. Bischof (3) hatte bei Untersuchung desselben Holzes 97·71 Proc. SiO_2, sowie 0·54 Proc. Fe_2O_3 und Al_2O_3 gefunden.

H. A. Nicholson (4) beschreibt ein Stück *fossilen Holzes*, das nach Ihm von einer Sequoia gigantea stammt und deutliche Spuren einer Bearbeitung *vor* der Versteinerung zeigt. Der Fundort ist in der Nähe von Colorado City in Colorado, wo zahlreiche Reste versteinerter Bäume, meist ungefähr 0·9 bis 1·2 m hoch und 3 bis 6 m im Durchmesser ein seeartig vertieftes Territorium von 400 bis 800 Hektare bedecken.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 16. — (2) Chem. News **30**, 102; Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 58. — (3) Lehrb. d. chemischen u. physikalischen Geologie. 1. Aufl. **2**, 1547. — (4) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 88.



Chemische Geologie.

Allgemeines; Mikroskopie; Topographie; Erzgänge.

Ueber Wärmeleitung verschiedener Gesteine vgl. oben (1).

A. Heim (2) schildert durch Wort und Bild die wichtigsten *Verwitterungsformen* namentlich alpiner Berge.

C. F. Naumann's (3) letzte Arbeit behandelt die viel discutirten *Felsenschliffe* der Hohburger Porphyrberge in Sachsen. A. Heim (4) und A. E. Törnebohm (5) betheiligen sich neuerdings an der Debatte.

W. Ch. Roberts (6) versuchte die *säulenförmige Absonderung* des Basaltes experimentell nachzuahmen und erhielt säulenartige Structur bei ungleichartigem Erhitzen einer aus feuerfestem Thone und Sand dargestellten Masse bis zur Rothgluth.

P. Harting (7) beschreibt eine am 11. August 1872 bei Elspeet in Geldern entstandene *Blitzröhre*. Die mikroskopische

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 73. — (2) Neujahrsblatt, herausgeg. von der naturf. Ges. in Zürich auf das Jahr 1874; Jahrb. Min. 1874, 323. — (3) Jahrb. Min. 1874, 337; vgl. Berichte über die Verh. der sächs. Ges. der Wissensch. **1**, 392; A. v. Morlot, Ueber die Gletscher der Vorwelt und ihre Bedeutung, Bern 1844; Jahrb. Min. 1844, 686; Jahrb. Min. 1870, 608; Jahrb. Min. 1870, 989. — (4) Jahrb. Min. 1874, 953. — (5) Jahrb. Min. 1875, 519. — (6) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 91. — (7) Nach einem kurzen von H. Römer herrührenden Ausz. : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1589; Jahrb. Min. 1874, 737.

Untersuchung ergab unzählige luftleere Hohlräume, 0·01 bis 2 mm im Durchmesser. J. van der Star analysirte die Masse, in der, wie das Kochen mit Kali ergab, nur Quarz, kein Opal enthalten war.

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])
90·2	0·7	0·9	0·1	0·5	0·5	0·6	0·9.

1) In Salzsäure unlöslich.

A. Knop (1) discutirt die verschiedenen Ansichten über die Bildung der *Oolithe* (2), beschreibt als Beispiel einer Bildung derselben von Luftblasen ausgehend die Absätze im Abflusse der Nauheimer Quelle, und ist geneigt, für gewisse andere Oolithe als primäre Basis des Niederschlags die Schalen umgekommener Conchylienbrut anzunehmen.

J. Lehmann (3) bespricht die *Einschlüsse* in den Laven und Basalten des Niederrheins. Nicht nur die gröfseren Olivinmassen, die wohl so ziemlich allgemein als Einschlüsse gelten, sondern auch titanhaltiges Magneteisen, Oligoklas, Hyacinth, Sapphir, Hauyn sind Ihm Einschlüsse in den basaltischen Gesteinen, für welche das Muttergestein nachzuweisen versucht wird. Ferner werden die Umänderungen, welche von dem einhüllenden Gesteine auf den Einschlufs ausgeübt wurden, in mechanische und chemische unterschieden und unter den ersteren die Zertrümmerungen beim Transport sowie bei der Contraction während der Abkühlung verstanden, unter den letzteren die Neubildungen besprochen. Von Einzelheiten sei das Auftreten von Quarzkrystallen in den Drusen der Laven von Laach herausgegriffen, nach Lehmann auskrystallisirt aus einem durch Einschmelzung von Gesteinseinschlüssen entstandenen Magma.

F. Zirkel (4) untersuchte den Phyllit von Recht im Hohen Venn *mikroskopisch*, H. Möhl (5) Andesite, Basalte, Phonolithe, Trachyte, Diabase von den Sundainseln, Minette aus Sachsen,

(1) Jahrb. Min. 1874, 285. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1208. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 431. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 642. — (5) Jahrb. Min. 1874, 38, 687, 785 und 897.

im Contact mit Basalt veränderten Sandstein. Eine Reihe weiterer mikroskopischer Untersuchungen wird bei den einzelnen Gesteinen Erwähnung finden.

E. Cohen (1) liefert geognostisch-petrographische Skizzen aus *Südafrika*. Wir müssen uns auf eine Reproduction der Analysen (2) beschränken. — A. Helland und E. B. Münster (3) beschreiben die *Erzlagerstätten* (Eisenkies, Kupferkies, Magnetkies) in den Districten Röraas und Dovre, Norwegen.

Th. Scheerer (4) stellt ältere und neuere Versuche über die künstliche Darstellung der häufigsten *erzbegleitenden Mineralien* zusammen. *Kalkspath* bildet sich aus Lösungen von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser, ebenso *Dolomit* (5) und vermuthlich auch *Braunspath* aus entsprechenden Lösungen. Die Bildung von *Schwerspath* aus überhitzten Lösungen wurde früher (6) beschrieben, ebenso die des *Flufsspaths* und die gleichzeitige von Schwerspath und Flufsspath. *Kieselsäure* und *Flufsspath* wurden bei Wechselwirkung von Kieselfluorbaryum und Chlorcalcium unter einer Temperatur von 250° erhalten, letzterer als Octaëder, erstere aber nicht als Quarz, sondern als Hydrat. Zu gleichem Resultat hinsichtlich der Kieselsäure führten *alle* Versuche, welche Scheerer anstellte, so dafs Ihm die Gewinnung von *Quarz* nicht gelang. Ferner wird in Betreff der Krystallform des Flufsspaths darauf aufmerksam gemacht, dafs sich Octaëder bei Ueberhitzung, Hexaëder bei gewöhnlicher Temperatur bilden, und diese experimentelle Erfahrung mit der Beobachtung verglichen, dafs sich die Octaëderform in älteren, die Hexaëderform in Gängen jüngerer Formationen vorfindet. Alle diese Experimente führen zu der Annahme einer Bildung der erzbegleitenden Mineralien und hiermit der Erzgänge überhaupt auf *nassem* Wege, theilweise unter erhöhtem Drucke (Ueberhitzung). Die Ausdehnung der Versuche auf die Bildung der Erze selbst stöfst deshalb auf

(1) Jahrb. Min. 1874, 460. — (2) Vgl. unter Diabas und Thonschiefer. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 97. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 314. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1866, 981. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 251.

grofse Schwierigkeiten, weil die hierzu nothwendige Verwendung überhitzter alkalischer Schwefelwässer gewöhnlich ein Zerspringen der angewandten Gefäfse herbeiführt.

Krystallinische Schiefer und metamorphische Gesteine.

E. Cohen (1) liefs mehrere *Thonschiefer* aus Südafrika analysiren. Theilweise sind es Contactgesteine gegen Granit.

1. Lion's Rump. Mikrokrystallinisches Aggregat von Quarzkörnern mit zwischengelagerten Glimmerblättchen, zurücktretender Plagioklas, stark zersetzter Orthoklas. Analysirt von Lohse. — 2. Fruchtschiefer zwischen Lion's Rump und der Flaggenstation. Kalilauge löst 6 Proc. SiO_2. Analysirt von A. Rittershausen. — 3. Fruchtschiefer mit deutlicher contourirten Concretionen und einem wasserhellen, optisch-einaxigen Mineral, vielleicht Natronglimmer. Zwischen Lion's Rump und Lion's Head. Analysirt von A. Rittershausen. — 4. Schiefer aus der Nähe des Granits von Sea Point. Die scharf abgegrenzten Concretionen bestehen neben einem chloritischen Minerale aus dem unter Nr. 3 erwähnten Glimmer, der in der Grundmasse zurücktretender entwickelt ist, während in derselben Magnesiaglimmer neben Quarz und einer apolaren Substanz vorwalten. Analysirt von C. G. Matthews. — 5. Ein weiter vom Granit entfernter Schiefer, der dieselben Bestandtheile, nur kleiner entwickelt enthält. Analysirt von Dengler. — 6. Schiefer im Contacte mit dem Granite von der Platte Klip. Die Concretionen des gneifsartigen Gesteins sind makroskopisch schärfer, als unter dem Mikroskope contourirt. Sie sowohl, als die Grundmasse bestehen aus braunem Glimmer, Quarz und einem stark zersetzten Minerale, vielleicht Feldspath. Analysirt von E. Waldstein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	75·49	11·54	1·96	2·57	1·77	1·48	1·38	3·85	0·45	100·49
2.	62·21	17·35	3·06	5·51	1·10	8·08	2·15	1·44	2·96	103·81
3.	68·30	14·78	1·84	4·17	0·99	2·67	4 bis 5		2·01	—
4.	49·48	25·71	4·90	6·86	1·32	4·84	0·57	5·19	2·82	101·69
5.	61·03	19·44	10·06	—	1·09	6·52	2·54	1·93	n. best.	102·61
6.	66·01	15·58	7·70	—	1·81	2·98	3·33	1·08	1·62	99·61

A. E. Törnebohm (2) giebt eine eingehende petrographische Beschreibung der *Gneifse* Schwedens. Der Name

(1) Jahrb. Min. 1874, 460; vgl., diesen Jahresber. S. 1295 und unter Diabas. — (2) Jahrb. Min. 1874, 131.

Eurit wird hierbei für feinkörnige Gemenge von Quarz und Feldspath mit zurücktretendem Glimmer gebraucht, die nach Structur und Uebergängen zu den Gneifsen gehören, während bisher der Name auf Felsite hinwies. Die *Hälleflinta* wird als gebänderte und porphyrartige unterschieden und für letztere eine Identität mit Lossen's (1) Porphyroïden vermuthet. — P. Schweitzer (2) analysirte die mineralischen Bestandtheile des granitischen *Gneifses*, auf welchem ein Theil der Stadt New-York erbaut ist. Ueber die Analysen wurde oben (3) geeigneten Ortes referirt.

Altkrystallinische und ältere Eruptivgesteine.

A. Pavesi und E. Rotondi (4) untersuchten die Einwirkung kohlensäurehaltiger Wasser auf *Granit* durch vergleichende Analysen der Zersetzungsrinde und des Kernes an alten Moränenblöcken aus der Gegend von Como. Die Exemplare waren einer Tiefe von 8 m entnommen.

1. Unzersetzter Kern; 2. zersetzte Rinde.

	In HCl löslich	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Summe
1.	25·60	2·43	1·99	66·91 [1])	3·21 [1])	100·14
2.	96·54	—	3·45	—	—	99·99.

[1]) Ob Aluminium- und Calciumsilicat? D. Referent.

K. A. Lossen (5) publicirt unter dem Titel „Der Bodegang im Harz, eine Granitapophyse von vorwiegend porphyrischer Ausbildung" einen Aufsatz, welcher wichtige Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen granitischer und porphyrischer Structur, über Contactmetamorphismus, sowie über Genesis des Granits enthält. Wegen Raummangels können wir nur die von Kinkeldey ausgeführten Analysen reproduciren.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254; f. 1870, 1350; f. 1871, 1200. — (2) Am. Chemist 4, 443. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1244, 1250 und 1258. — (4) Im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 818. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 26, 856; Jahrb. Min. 1875, 542.

1. Hornsteinporphyr des Salbandes vom Gang im Kestenthalrücken. — 2. Granitporphyrähnliches Gestein der Gangmitte.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
1.	72·30	0·11	15·04	0·64	1·28	0·59	1·59	1·02	4·95	2·18	0·19
2.	70·40	0·28	15·29	0·09	1·69	0·58	1·62	4·09	3·89	1·13	0·22.

Aufserdem an FeS_2 in 1. = 0·13, in 2. = 0·23; Summen : 1. = 100·02, 2. = 99·51; Spec. Gew. 1. = 2·697 bis 2·701; 2. = 2·68.

J. J. Baranowski (1) beschreibt die *Granitporphyre* von Beucha bei Leipzig und Altenberg, Erzgebirge. Wir entnehmen der Arbeit die beiden Analysen :

1. Beucha. — 2. Altenberg.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	66·3	15·4	7·0	2·3	1·5	4·4	3·5	0·8	101·2
2.	67·1	12·1	8·7	2·5	1·6	5·3	2·4	0·6	100·3.

Aufserdem Spuren von P_2O_5.

K. Vrba (2) benennt das Gestein der grönländischen Insel Kikkertarsursoak (3), aus welchem J. V. Janovsky (4) einzelne Bestandtheile analysirte, *Eudialytsyenit*.

A. v. Lasaulx (5) bespricht die von Brongniart unter dem Namen *Hemithrène* eingeführten Gesteine, sowie einige verwandte aus dem Gneifsgranitplateau des Departement Puy de Dôme. Zunächst macht Er darauf aufmerksam, dafs Brongniart ein *Hornblende*gestein Hemithrène genannt hat, nicht aber, wie Naumann (6) und Zirkel (7) es auffassen, einen hornblendeführenden *Kalk*. Eine nähere Untersuchung der betreffenden Gesteine führt zu dem Resultate, dafs sie *verschiedenen* Gruppen angehören und als einziges gemeinschaftliches Merkmal den Gehalt an Calciumcarbonat besitzen. Wir entnehmen der Arbeit folgende Analysen :

1. La Goutelle bei Pontaumur, sog. Hemithrène, einen Lagergang zwischen Gneifs und Gesteinen der Kohlenformation bildend. In einer dichten

(1) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 522; Jahrb. Min. 1875, 199. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 101; Jahrb. Min. 1875, 95. — (3) Nicht : Kikkertarsursurok, wie der letzte Jahresber. schreibt. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1163. — (5) Jahrb. Min. 1874, 230. — (6) Geognosie, 2. Aufl., **1**, 511. — (7) Petrographie **1**, 199.

Grundmasse liegen zahlreiche Quarzkörner, kleine Feldspathe, sehr kleine Leistchen und Blättchen, zum Theil Hornblende, zum Theil Glimmer. Unter dem Mikroskope zeigt die Grundmasse prismatische Mikrolithe, chloritische Partieen, so wie einfach lichtbrechende Masse, letztere zum Theil Opal. Das Gestein ist ein *Eurit* in Roth's Sinne. — 2. Bromont bei Pontgibaud, sog. Hemithrène. In einer sehr zurücktretenden Grundmasse liegt Quarz, Plagioklas und schwarzer Glimmer; Hornblende fehlt fast gänzlich, wenn nicht chloritische Flecken als ein Zersetzungsproduct derselben aufzufassen sind. Das Gestein gehört zu Delesse's *Kersanton*. — 3. *Anorthit-Hornblendegestein*, Zirkel's *Corsit* nahestehend, einen Gang im Granit beim Dorfe Poudière am südlichen Ufer des Lac d'Aydat bildend. Das Gestein besteht vorwaltend aus Hornblende, dazwischen Körner von Feldspath, kleine Glimmerblättchen, etwas Eisenkies. a. Bauschanalyse, b. Feldspath, c. Hornblende. — 4. Ganggestein aus Granit vom Orte Berzet. Streifige Textur, durch lagenweise Anordnung der bildenden Gesteinselemente hervorgerufen; makroskopisch sind kleine Kryställchen von Granat (nach der Analyse ein Kalkeisengranat mit hohem Mangangehalt) und vereinzelte Glimmerblättchen zu erkennen; unter dem Mikroskope löst sich das Gestein in ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Granat auf, dem stellenweise Hornblende, Chlorit und Epidot (?) eingelagert sind. Lasaulx führt für das Gestein den neuen Namen *Granataphanit* ein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2 1)	H_2O 2)	Summe	Sp.G.
1.	70·95	19·35		—	3·89	0·92	3·23	0·79	0·99	100·12	2·582
2.	58·93	20·35		1·16	6·38	4·51	4·32	3·21	1·01	99·87	2·731
3a.	44·72	21·20	7·32	9·98	13·62	2·21		—	0·76	99·81	2·896
b.	44·26	34·51	2·31	1·22	15·82	1·52		—	0·98	100·62	2·743
c.	44·50	10·36	11·28	17·81	13·44	2·45		—	0·36	99·70	3·002
4.	46·72	8·82	18·20	1·21	17·28	2·10		—	0·78	99·57 3)	3·002.

1) Direct bestimmt. — 2) Glühverlust nach Abzug der CO_2. — 3) Einschliefslich 4·51 MnO.

Aus 1. löst Essigsäure 1·83 Proc., warme Salzsäure 6·68 Proc., kochende Kalilauge 3·82 Proc. (Opal). — Aus einem anderen nicht vollkommen analysirten Gesteine (Hemithrène) entnahm Essigsäure 9·72 Proc., Salzsäure 21·7 Proc.

E. v. Gerichten (1) analysirte drei Varietäten von *Eklogit*.

1. Eppenreuth bei Hof; grofse deutliche Granaten (∞O . 2O2), grasgrüner Omphacit, strahliger Disthen, Quarz, selten Apatit, Eisenkies, vielleicht

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 183; Separatabdruck aus Sitzungsber. der physikal.-medicin. Societät zu Erlangen 1874; Jahrb. Min. 1874, 484.

auch Magnetkies. — 2. Silberbach bei Conradsreuth; feinstängeliger Omphacit vorwaltend, große Granaten, selten krystallisirt, weniger Disthen und Quarz als Nr. 1. — 3. Falser Höhe bei Markt Schorgast; enthält Disthen, schwarzbraune Adern von Karinthin, Smaragdit, weniger Omphacit, Olivin, Apatitnadeln, Quarzkörner, Eisenkies, Granat in sehr zahlreichen Körnern bis 1 mm Größe, selten Hyacinth, Muscovit, Biotit, Oligoklas, Magnetkies. — 4. *Granat* aus Nr. 1. — 5. *Granat* aus Nr. 2. — 6. *Granat* aus Nr. 3. Der hohe Gehalt an Kieselsäure, der namentlich 4 und 5 auszeichnet, weist entweder auf Quarzeinschlüsse hin (von F. Sandberger auch wirklich mikroskopisch constatirt), oder auf beginnende Zersetzung. — Die folgenden Analysen beziehen sich auf die „Grundmassen" der untersuchten Eklogite, d. h. auf ein möglichst granatfrei dargestelltes Material. 7. Grundmasse zu 1 : wesentlich Omphacit, Quarz, Glimmer, ziemlich viel Disthen, wenig Smaragdit. — 8a. Zu 2. gehörige Grundmasse, gegen 7. weniger Disthen und Quarz enthaltend. — 8b. Grundmasse eines Eklogits vom Sausenhof bei Silberbach, dem Anscheine nach etwas mehr zersetzt, als die Eklogite 1. und 2. — 9. Grundmasse aus Nr. 3. : Karinthin, Smaragdit, sehr wenig Disthen und Quarz. — 10. *Disthen* aus 1. und 2. — 11. *Glimmer*, mit wenig und nicht ganz reinem Materiale ausgeführte Analyse.

Zur Berechnung der Gesteinsbestandtheile werden ferner ältere, von Fikenscher (1) herrührende Analysen von *Omphacit* beigezogen, welche wir der Vollständigkeit halber ebenfalls reproduciren.

12. Omphacit aus dem Eklogit von Obernpferdt bei Schwarzenbach. — 13. Zwischen Uristuben und Eppenreuth. — 14. Silberbach. — 15. Weißenstein bei Stambach.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	57·10	11·66	2·84 [1])	3·22	13·80	6·37	0·31	0·81	2·21	0·54	98·86 [2])
2.	55·00	13·54	2·74 [1])	3·37	12·09	10·21	0·20	0·50	2·10	0·32	100·07
3.	48·81	16·25	6·00	7·48	9·72	7·52	0·43	0·46	2·64	0·12	99·43
4.	43·37	23·13	—	14·63	13·48	4·78	0·98	—	—	—	100·37
5.	43·16	23·04	—	14·60	13·54	6·05	0·91	—	—	—	101·30
6.	41·45	16·15	11·50	12·40	10·51	8·36	0·91	—	—	—	101·28
7.	60·43	8·49	—	4·10	14·21	10·10	—	1·34	2·50	0·61	101·78
8a.	59·85	9·14	—	3·80	13·28	10·52	—	0·58	2·86	0·47	100·50
b.	58·00	9.45	—	4·56	13·18	10·28	—	0·55	2·41	0·79	99·22
9.	56·06	16·02	—	4·50	10·23	6·52	—	1·09	3·89	0·30	98·61
10.	36·16 [3])	61·83	2·01	—	—	—	—	—	—	—	100

[1]) Vermuthlich sämmtliches Eisen als FeO im Gestein vorhanden. — [2]) Im Original steht 98·92. — [3]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) A. Breithaupt, Mineralogische Studien, 1866, 48.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
11.	58.64	25·00	5·11	—	0·61	2·11	—	5·14	1·31	2·08	100
12.	52·57	9·12	—	5·32	17·41	13·75	—	0·28	1·11	0·32	99·88
13.	52·35	9·69	—	4·08	18·05	12·85	—	0·32	1·73	0·62	99·69
14.	52·77	9·19	—	4·81	18·11	13·60	—	—	1·22	0·41	100·11
15.	52·16	8·71	—	11·63	14·16	10·77	—	0·14	0·87	0·50	98·94

Spec. Gew. : 1. = 3·40; 2. = 3·42; 3. = 3·48; 9. = 3·27; 10. = 3·6; 12 = 3·268; 13. = 3·270; 14. = 3·248 15. = 3·301.

Aufserdem Spuren von P_2O_5 in 1., 2. und 3., in 3. solche von S und ZrO_2.

Aus diesen Daten berechnet v. Gerichten zunächst das Verhältnifs des Granats zu der sogenannten Grundmasse für die beiden ersten Eklogite wie 1 zu 3, für den von Markt Schorgast wie 1 zu 1. Ferner nimmt Er für einen typischen Omphacit führenden Eklogit (Nr. 1 und 2) folgende aunähernde mineralische Zusammensetzung an : 25 Proc. Granat, 4·5 Proc. Quarz, Disthen und Glimmer, 70·5 Omphacit, während in der Hornblende führenden Varietät (Nr. 3) der Gehalt an Granat auf 50 Proc. steigt.

E. Kalkowsky (1) liefert mikroskopische Untersuchungen der von C. F. Naumann (2) als grüne Porphyre bezeichneten Gesteine, welche in einer Anzahl flacher Kuppen bei Leipzig auftreten. Als mineralische Bestandtheile liefsen sich neben felsitischer Grundmasse Quarz, Orthoklas, Labrador, Augit, Biotit, Titaneisen, Magneteisen und Apatit nachweisen. Kalkowsky benennt die Gesteine : *augithaltige Felsitporphyre*.

E. Reichardt (3) untersuchte den *Porphyr* von Muldenstein zwischen Bitterfeld und Jefsnitz.

1. Festes Gestein, grauweifs, auf Bruchflächen mit Rostflecken; 2. verwittert, leicht zu zerbröckeln; 3. Kaolin.

Ein Schlämmungsversuch, zu welchem Nr. 1 mit dem Hammer zerkleinert werden mufste, ergab :

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 586; Jahrb. Min. 1875, 94. — (2) Geognostische Beschreibung des Königreiches Sachsen 1, 140 (1845). — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 310.

	1.	2.	3.
Grober Sand	33·95	22·56	2·48
Feiner Sand	36·20	37·40	28·52
Feinster Sand	7·90	12·15	18·42
Thon	9·27	12·26	20·51
Feiner Thon	7·46	8·55	17·69
Feinste schwebende Theile	5·22	7·08	12·38.

Die chemische Analyse lieferte folgende Resultate :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	77·48	17·10	2·83	0·84	0·38	0·10	1·03	0·13	99·89
2.	75·78	21·92	0·98	0·18	0·27	0·10	0·55	0·08	99·81
3.	76·48	21·58	0·97	0·17	0·25	0·07	0·16	0·01	99·69.

In 1. aufserdem Spur von P_2O_5.

Wurden die Proben mit concentrirter Salzsäure fünf Minuten lang gekocht, so gingen in Lösung

1. = 1·08 Proc., 2. = 1·46 Proc., 3. = 1·86 Proc.

Die Prüfung auf lösliche Kieselsäure ergab für alle drei Proben ein negatives Resultat.

E. Kalkowsky (1) publicirt mikroskopische Untersuchungen sächsischer *Felsite* und *Pechsteine*.

C. W. Gümbel (2) bespricht die paläolithischen Eruptivgesteine des Fichtelgebirges. Er unterscheidet : 1) *Epidiorit* mit feinfaseriger Hornblende, wenig Plagioklas, einem chloritischen Gemengtheil, Titaneisen, ohne oder mit nur wenig Augit, vor- oder tiefsilurisch; 2) *Proterobas* mit grüner oder brauner nicht sehr faseriger Hornblende, röthlichbraunem Augit, zweierlei Plagioklas, chloritischem Mineral, mehr Magneteisen als Titaneisen, meist auch Glimmer, vor- bis mittelsilurisch; 3) *Leucophyr*, hellfarbiger als Diabas, mit viel chloritischem Minerale, einem saussuritartigen Plagioklas, hellgrünem Augit, tafelförmigem Titaneisen, ohne Hornblende, obersilurisch; 4) *Diabas*, röthlichbrauner oder weingelber Augit, selten Hornblende, nadelförmiger Plagioklas, chloritisches Mineral, Magnet-

(1) Min. Mitth. 1874, 31; Jahrb. Min. 1874, 646. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 435.

und Titaneisen; der Silurdiabas ist meist mittelkörnig, der Devondiabas feinkörnig bis dicht und mehr zur Mandelstein- und Schalsteinbildung geneigt, als der erstere; 5) *Lamprophyr* (Glimmerdiabas) mit braungelbem Augit, wenig Hornblende, viel Plagioklas und braunem oder grünlichem Biotit, stets nur schmale Gänge bildend vom Alter des untern Culms (Bergkalks) oder des tiefern oberen Culms. Der chloritische Gemengtheil dieser Gesteine ist nach Gümbel *Epichlorit*, in Salzsäure leichter als Chlorit zersetzbar. Ferner bezeichnet Gümbel mit dem Namen *Paläopikrit* ein paläolithisches Parallelgestein zu Tschermak's *Pikrit;* es ist nach Ihm ursprünglich *Olivinfels* mit Enstatit, Diopsid, Augit und Magneteisen, häufig in der Umwandelung zu Serpentin begriffen. *Paläophyr* steht zwischen Diabas und Porphyr, zeigt eine körnige Grundmasse von Oligoklas und Quarz, wozu noch Hornblende, brauner Glimmer und Magneteisen treten, und durchbricht die silurischen Schichten. Der *Keratophyr* besitzt eine dichte, unter dem Mikroskop feinkrystallinische Grundmasse mit Orthoklas- und Plagioklasnadeln, nebst Putzen (aber keine Krystalle) von Quarz, Magneteisen, wenig Glimmer und Hornblende. Das Gestein bildet Lagergänge in silurischem Gestein. Die Grundmasse des *paläolithischen Quarzporphyrs* ist so feinkrystallinisch, dafs selbst die Dünnschliffe keine scharf begrenzten Krystalle erkennen lassen, wohl aber im polarisirten Lichte hell erscheinen. In der Grundmasse liegt Orthoklas und Quarz, reich an Poren und Glaseinschlüssen.

F. Sandberger (1) klassificirt die krystallinischen Gesteine Nassau's und erörtert den Bezug, welcher zwischen denen der älteren und der jüngeren Formationen besteht. Den devonischen *Diabasen,* welche in den Feldspathbasalten ohne Olivin unter den tertiären Gesteinen ihre Analogie besitzen, werden als *Paläodolerite* (2) die silurischen Diabase, wie sie

(1) Separatabdruck aus Verh. der physikal.-medicin. Ges. zu Würzburg, 5; Jahrb. Min. 1874, 314; Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturf. u. Aerzte, 58; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 317. — (2) Ueber die Ansichten

sich im Frankenwalde und im Voigtlande, sowie auch beispielsweise im Caplande (1) finden, entgegengesetzt. Erstere enthalten titanhaltiges Magneteisen, selten Titaneisen, während sich für letztere das Verhältnifs der Häufigkeit zwischen diesen Bestandtheilen umkehrt. Für die nassauischen Diabase wird der innige genetische Zusammenhang mit den Rotheisensteinlagern, den Kupfererzgängen und den Phosphoritvorkommnissen geschildert. Für das olivinhaltige Diabasgestein von Tringenstein (das aber auch von anderen Punkten Nassau's und Oberfrankens bekannt ist) wird behufs Betonung des Bezuges der Name *Paläopikrit* (2) gebraucht. An dieses Gestein sind, dem Nickelgehalt des Olivins entsprechend, die Nickelerze der Dill- und Lahngegend geknüpft. Auch für die *Diorite* und *Glimmerporphyre* Nassau's finden sich Parallelgesteine in Oberfranken; ebenso für die *sauern Orthoklasporphyre*, die die Kieselsäure nur theilweise als frei ausgeschiedenen Quarz erkennen lassen. Ueber die jüngeren Gesteine Nassau's siehe das Nähere unter „Basalt“.

J. F. E. Dathe (3) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der *Diabase*. Er unterscheidet *Diabase* und *Quarzdiabase*; beide enthalten Plagioklas (wohl stets Oligoklas), Augit, Titaneisen, Magneteisen, Eisenkies, Apatit, letztere aufserdem Quarz und Magnesiaglimmer. Aus Augit und Glimmer bildet sich ein chloritähnliches Mineral [Diabantachronnyn (4), Viridit (5)]. Kalkspath tritt nur secundär auf. Die eruptive Entstehung der Diabase wird durch Mikrofluctuationsstructur bewiesen. — E. Cohen (6) publicirt die von W. F. Hillebrand ausgeführte Analyse eines *Diabases* vom Südostfuſse des Lion's Head, Südafrika.

F. Sandberger's, die Unterschiede zwischen Basalt und Dolerit betreffend, vgl. Jahresber. f. 1870, 1361; f. 1873, 1221. — (1) Vgl. hierzu Cohen's Bemerkungen in Seiner unter Diabas citirten Arbeit. — (2) Vgl. Gümbel's eben citirte Arbeit. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 26, 1; Jahrb. Min. 1874, 640. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1307; f. 1871, 1160; f. 1872, 1160. — (5) Vogelsang in Seiner Jahresber. f. 1872, 1151 citirten Arbeit. — (6) Jahrb. Min. 1874, 460; vgl. diesen Jahresber. S. 1295 u. S. 1296.

Das Gestein bildet einen Gang in stark zersetztem Granit und besteht aus weingelben Augitkörnern, Plagioklas, Magneteisen (1), wenig Chlorit und Glimmer und einem grünen Mineral, welches sich vom Chlorit durch leichte Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
52·41	18·04	9·46	8·35	8·36	8·50	1·23	3·24	1·26	100·85.

Aus R. v. Drasche's (2) petrographisch-geologischen Beobachtungen an der Westküste Spitzbergens sind hier nur einige Gesteinsanalysen (3) zu entnehmen.

1. *Diabas*, ein 10 m mächtiges Lager in Triasschichten des Tschermakberges im Eisfjord bildend, säulenförmig abgesondert. Das Gestein ist aus Augit, Plagioklas, einem chloritischen Minerale und Titaneisen zusammengesetzt. Analyse von Teclu. — 2. *Diabas* von den Gänseinseln im Eisfjorde, von G. Lindström analysirt. Die Richtigkeit des hohen Gehalts an TiO_2 wird von Drasche bezweifelt. — 3. *Diabas* vom Norweger Thale am Vorgebirge Saurier-Hook im Eisfjorde, ebenfalls ein mächtiges Lager in Triasschichten bildend.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Mn_2O_3	Na_2O	K_2O	X[1])	Summe
1.	50·17	Spur	14·29	17·87	10·72	5·77	—	0·96	0·18	0·90	100·86
2.	49·78	2·97	14·05	14·86	9·44	5·65	0·13	1·70[2])		1·42	100
3.	50·96	Spur	5·23	27·78	10·11	5·39	—	0·04	0·27	0·99	100·77.

1) Glühverlust. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Spec. Gew. 1. = 2·98; 3. = 2·98.

G. Haarmann (4) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der *Melaphyre*. Als in allen oder doch den meisten Proben enthaltene Bestandtheile wies Er nach: neben glasiger Grundmasse Plagioklas, weniger häufig Orthoklas, Magneteisen, Olivin (entgegen der bisherigen Annahme der „constanteste Gemengtheil der Melaphyre"), Augit (weniger verbreitet als man bisher glaubte), Apatit. Von nur in einzelnen Vorkommnissen auftretenden Mineralien fand der Verfasser Schillerspath, Nephelin, Quarz, niemals dagegen Hornblende. Unter den geschilderten Structurverhältnissen ist besonders das häufige Auf-

(1) Vgl. hierzu Sandberger's Bemerkungen, diesen Jahresber. S. 1304. — (2) Min. Mitth. 1874, 181 und 261. — (3) Vgl. unter „Sedimentgesteine". — (4) Zeitschr. geol. Ges. 25, 436; Jahrb. Min. 1874, 318.

treten einer sehr deutlichen Mikrofluctuationsstructur zu betonen, weil sie über die Genesis des Gesteins endgültig entscheidet und den Gedanken an metamorphische Bildung aus sedimentärem Materiale ausschliefst. Das Resultat Seiner Untersuchungen falst Haarmann in den Satz zusammen, „dafs die mineralogische Zusammensetzung der Melaphyre eben so verschieden ist, wie die Ansichten der Petrographen über dieselbe."

K. Vrba (1) beschreibt eine von den Eingeborenen „Weichstein" genannte Gesteinsart vom Unortokfjorde, Grönland. Die Lagerungsverhältnisse beweisen, dafs es sich um einen zersetzten *Dioritporphyr* handelt. Berechnet man in der von O. Völker ausgeführten Analyse (A) Eisenoxyd als Magneteisen (= 8 Proc.), die Alkalien und Kalkerde als Oligoklas (= 30 Proc.), so bleibt ein Rest (B), welcher sich als wasserarmer Serpentin bezeichnen läfst. Dafs übrigens sehr verschiedenartige Substanzen von den Grönländern mit dem Namen „Weichstein" belegt werden, zeigt der Umstand, dafs auch das von J. V. Janovsky (2) analysirte chloritartige Mineral als „Weichstein" cursirte.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
A (gef.)	40·91	11·41	5·37	6·04	25·92	2·35	2·62	0·37	4·21	99·20
B (ber.)	40·97	3·86	—	5·93	42·36	—	—	—	6·88	100.

Spec. Gew. 2·825.

Jüngere Eruptivgesteine.

F. Sandberger (3) registrirt in Seiner schon citirten Arbeit (4) auch die tertiären Eruptivgesteine Nassau's. Am verbreitetsten sind *Feldspath-* und *Nephelinbasalte*, sowie Misch-

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 120; Jahrb. Min. 1875, 95. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1180. — (3) Separatabdruck aus Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 5; Jahrb. Min. 1874, 314. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1303.

linge von diesen beiden, daneben *Dolerit* (während Buchonit (1) und Nephelinit fehlen), von Trachyten *Sanidin-*, *Sanidinoligoklastrachyte*, *Andesite* (zu welchen ein Gestein (2) vorläufig als *Noseanandesit* gestellt wird) und *Phonolithe*.

G. A. Bertels (3) unterzog sich einer näheren Untersuchung des von Sandberger vorläufig als Noseanandesit bezeichneten Gesteins und führt für dasselbe den Namen *Isenit* nach dem nassauischen Flüfschen Eis (mittelalterlich : Isena) ein. Das Gestein kommt an mehreren Orten Nassau's, so namentlich am Sengelberg bei dem Dorfe Salz auf dem Westerwalde vor und enthält an makroskopischen Bestandtheilen Labrador, Hornblende, ein Umwandelungsproduct derselben, welches mit dem neuen Namen *Phäactinit* (4) belegt wird, Magneteisen, Titaneisen, Fayalit, Apatit, Stilbit, vielleicht auch Epistilbit (in den Hohlräumen), Wad und Brauneisenstein (auf den Klüften), endlich sehr selten rothen Glimmer. Die mikroskopische Untersuchung zeigt eine plagioklastische Grundmasse, welche aus einem mehr Säure, als Labrador, enthaltenden Feldspathe gebildet sein mufs, viel Nosean, wenig Nephelin und Augit neben den schon registrirten Mineralien. Das spec. Gew. einer grobkörnigen Varietät wurde zu 2·8, dasjenige des analysirten mittelkörnigen Gesteins zu 2·78 bei 19° und das einer dichten Abart (SiO_2 = 46·56 Proc.) zu 2·98 bestimmt.

A löslich. — B unlöslich. — C Gesammtanalyse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5
A	8·20	2·41	10·74	2·83	0·50	1·15	3·64	2·36	1·78	—	1·55
B	39·82	14·51	0·89	1·87	1·94	0·30	4·94	0·93	—	0·15	—
C	48·02	16·92	11·63	4·70	2·44	1·45	8·58	3·29	1·78	0·15	1·55.

Aufserdem in A und C : SO_3 = 0·56, Cl = 0·53. K_2O konnte selbst spectralanalytisch nicht nachgewiesen werden.

Summen A = 36·25, B = 63·35, C = 101·60.

An isolirten Bestandtheilen wurden der Feldspath (Labrador) und der Phäactinit analysirt. Die Resultate sind gehörigen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1223. — (2) Vgl. die folgende Arbeit von Bertels. — (3) Separatabdruck aus Verh. der Würzburger physik.-medicin. Ges. [2] 8; Jahrb. Min. 1874, 873. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1267.

Ortes (1) mitgetheilt worden. Aus diesen beiden Analysen, zusammengehalten mit den Werthen der Bauschanalysen, berechnet Bertels die mineralische Zusammensetzung des Gesteins zu : 53·34 Proc. plagioklastische Grundmasse, 7·60 Hornblende, 7·44 Labrador, 7·27 Nosean, 6·53 Magneteisen, 5·46 Stilbit, 4·00 Eisenglanz, 3·53 Phäactinit, 3·47 Apatit, 3·00 Fayalit, 2·05 Nephelin, 0·325 Titaneisen, wobei für den neben Labrador auftretenden Feldspath eine zwischen Andesin und Oligoklas stehende Zusammensetzung angenommen wurde.

C. Doelter (2) erweitert Seine Notizen über die trachytischen Gesteine des Tokay-Eperieser Gebirges (3). Wir entnehmen Seiner Publication die folgenden Gesteins- und Feldspathanalysen :

1. Dichter *Augit-Andesit* von Klausenthal. In einer vorherrschenden schwarzen Grundmasse, die sich unter dem Mikroskope in Feldspathleisten und eine apolare Glassubstanz auflöst, liegen Plagioklas, seltener Sanidin und Augit. — 2. Porphyrartiger *Augit-Andesit* von Tuhrina; analysirt von P. Schridde. Die größeren Ausscheidungen sind glasiger Feldspath, seltener Augitnadeln, noch weniger Hornblende. Der Feldspath ist vorwaltend Plagioklas, weniger Sanidin. Die Grundmasse ist im Gegensatze zu Nr. 1 ganz krystallinisch und enthält viel Magneteisen. — 3a. *Augit-Andesit* vom Köhegy bei Bogdany-Garbocz, südöstlich von Kaschau. In einer dichten, harten, schwarzbraunen Grundmasse, welche, wie das Mikroskop zeigt, fast ganz krystallinisch ist und vorwaltend aus Feldspath und Augit, zurücktretend aus theilweise entglaster Glassubstanz besteht, liegen Plagioklase, weniger Orthoklase. Einmal wurde Quarz beobachtet mit Einbuchtungen der Glassubstanz, aber ohne Einschlüsse derselben. — 3b. Feldspath aus 3a. — 4. Feldspath aus dem Gestein des Tokayerberges, welches von Doelter als quarzführender Augit-Andesit bezeichnet wird, während es J. Roth (4) zum Hornblende-Andesit gestellt hatte. — 5. *Augit-Andesit-Lava* vom Polhegy bei Szkaros. Das Gestein bildet einen Strom mitten in dichtem Augit-Andesit und besteht aus einer feinkörnigen Grundmasse mit zahlreichen Hohlräumen und größeren Feldspath- und Augitkörnern als Einschlüssen. Das Mikroskop zeigt kleine Feldspathleisten, viel Magneteisen und Augit in einer Glasmasse eingeschlossen, welche reich an Mikrolithen ist. In den Gesteinsporen tritt Tridymit auf. — 6. *Feldspath* aus dem *Hornblende-Augit-Andesit* vom Várhegy

(1) Dieser Jahresber. S. 1253 und 1267. — (2) Min. Mitth. 1874, 199; Jahrb. Min. 1875, 95. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1218. — (4) Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteine, 1869, CXX.

bei Ujhely. Spec. Gew. = 2·709. Gröfsere Feldspathe (3 bis 6 mm grofs) und kleine Hornblendenadeln liegen in einer homogenen schwarzen Grundmasse, die unter dem Mikroskop theilweise entglaste Glassubstanz neben Plagioklas, wenig Orthoklas, Augit, Hornblende, Magneteisen und Apatit zeigt. — 7. *Rhyolith* von Telkibánya, analysirt von Wolfram. Ein Uebergangsgestein zwischen Perlit und Bimsstein, fast ganz aus Glasmasse mit schwarzen Körnern und langgestreckten Mikrolithen bestehend. — 8. *Rhyolith* von Hollohaza. Eine hornsteinartige Grundmasse enthält viele, meist leere Hohlräume. Das Mikroskop zeigt einige Sanidine, Plagioklase, kleine Augite und Hornblenden in einer sehr vorwaltenden Glassubstanz. — 9. *Rhyolith* von Tallya, analysirt von M. Pitman. In einer hornsteinartigen Grundmasse liegen einige Quarzkörner, seltener Sanidinkrystalle, noch seltener Glimmerblättchen. — 10. *Quarzführender Sanidintrachyt* von Nagy-Kövesd. In einer rothbraunen Grundmasse, welche stark zersetzt und reich an Eisenoxyd ist, liegen viele Quarzkörner und Feldspathe, in denen Glimmerblättchen und Hornblende eingeschlossen sind.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	57·79	17·57	7·05	0·52	7·55	1·45	1·80	5·01	1·22	99·46
2.	58·76	17·34	7·77	—	7·46	2·67	0·93	2·36	2·10	99·39
3a.	59·70	16·16	7·97	0·83	8·01	1·16	1·56	3·12	1·09	99·60
b.	53.81	30·19	—	—	12·01	—	3·99[2])		—	100
4.	56·63	26·01	Spur	—	8·51	—		8·85[2])	—	100
5.	57·80	18·07	8·98	—	4·69	1·12	2·61	4·60	1·18	99·05
6.	54·94	29·38	Spur	—	10·45	—	1·95	4·31	—	101·03
7.	74·16	15·59	2·77	—	1·57	0·06	1·08	3·80	2·69	101·72
8.	71·21	12·76	5·32	—	4·68	0·34	1·24	2·17	3·11	100·78
9.	76·69	13·51	1·70	—	1·12	0·07	3·04	4·70	0·23	101·06
10.	66·46	12·50	10·11	0·78	1·26	0·80	1·68	1·99	5·05	100·13.

1) Glühverlust. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

K. John (1) liefert die Analysen eines *Hornblendeandesits* von Tusnad am Büdös bei Kronstadt, Siebenbürgen, sowie einiger Gemengtheile desselben.

1. Bauschanalyse. — 2. Feldspath, nach Abzug von 4·78 Proc. Orthoklas der Formel Ab_3An entsprechend — 3. Glimmer. In demselben Spuren von MnO und P_2O_5. Spec. Gew. = 2·967.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	60·64	21·08	3·98	—	5.42	0·94	1·72	4·26	2·81	100·85
2.	59·79	25·33	Spur	—	8·34	0·75	0·79	5·09	0·84	100·93
3.	40·77	15·59	26·55	0·78	0·86	5·89	5·07	1·40	2·32	99·23.

1) Glühverlust.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 242.

Derselbe (1) analysirte ferner einen *Augit-Hornblendeandesit* von Toplitia bei György-St. Miklos, Siebenbürgen. Das Gestein enthält in einer dichten Grundmasse kleine Feldspathe, theils Plagioklas, theils Sanidin. Das Mikroskop zeigt viel Augit, etwas weniger Hornblende, Magneteisen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1]	Summe	Spec. Gew.
61·09	20·31	5·10	6·09	0·81	2·01	3·87	0·97	100·25	2·6545.

[1]) Glühverlust.

Aus C. Doelter's (2) Arbeit über die *Trachyte* des siebenbürgischen Erzgebirges reproduciren wir hier noch die Analyse eines dichten *Hornblendeandesits* von der Piatra Mori, nachdem eine Reihe von Feldspathanalysen bereits früher berücksichtigt wurden (3). Das Gestein zeigt eine vorwaltende pechschwarze Grundmasse, in der glänzende Feldspathleisten und Hornblendenadeln eingebettet liegen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1]	Summe
58·02	22·30	4·91	1·22	7·31	2·01	1·36	2·78	1·01	100·92.

[1]) Glühverlust.

Artopé (4) analysirte unter dem Namen *„augithaltige Trachyte“* vier Gesteine aus den Anden, Humboldt'sche Originale.

1. Tunguragua; schwarz; in sehr fein krystallinischer Grundmasse liegen Plagioklase, Augite und Magneteisen. — 2. Tunguragua; roth; in poröser Grundmasse liegen zahlreiche Plagioklase und kurzsäulige Augite; Magneteisen fehlt und hat vermuthlich durch Umwandlung in Eisenoxyd die rothe Färbung veranlaſst. — 3. Pichincha, in einer Meereshöhe von 4860 m; in grünlich-schwarzer, feinkrystallinischer Grundmasse liegen neben kleinen Augiten und Magneteisen Plagioklase mit Hohlräumen und Flüssigkeitseinschlüssen. — 4. Cachofruto bei Marmato; in grauer, sehr harter Grundmasse liegen tafelförmige Plagioklase, wenig Augit und Magneteisen.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 120; Jahrb. Min. 1874, 649. — (2) Min. Mitth. 1874, 13; Jahrb. Min. 1874, 645. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1252. — (4) Aus einer Dissertation in Jahrb. Min. 1874, 93.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
66·060	15·648	8·900	0·714	4·554	2·568	2·356	3·998	0·298	100·091
58·353 [1])	16·742	6·714	0·542	6·807	4·839	1·184	4·686	0·310	100·177
62·347	17·324	4·506	0·036	5·426	3·603	3·126	4·286	0·129	100·783
62·996	18·396	3·957	0·098	5·358	3·713	2·357	4·221	0·365	101·461.

[1]) Für 55·353, wie das uns allein zugängliche Excerpt anführt, substituirt, da einestheils Differenz zwischen Summe und Posten besteht, anderentheils der Gehalt an SiO_2 auffallend gering sein würde. Spec. Gew. 1. = 2·5483; 2. = 2·7462; 3. = 2·6241; 4. = 2·7060.

H. Möhl (1) beschreibt das Gestein des Scheidsbergs bei Remagen a. R., einen *Plagioklasanamesit*, der mikroskopisch Plagioklas, Sanidin (?), Augit, Magneteisen, Olivin und ein Glas als Bestandtheile zeigt. Die Analyse ergab :

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe	Sp. G.
43·60	0·82	11·76	7·84	15·38	0·28	10·22	3·83	1·36	3·42	1·00	99·06	2·842.

[1]) Glühverlust.

Nach H. Möhl's (2) mikroskopischen Untersuchungen sind die Basalte der Rauhen Alb, sämmtlich *Nephelinbasalte*. — Derselbe (3) analysirte den *Basalt* des Hopfenbergs bei Schwarzenfels an der kurhessisch-bayerischen Grenze.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. G.
51·42	0·64	16·52	6·64	4·42	6·48	4·62	3·46	4·72	1·82	100·74	2·722.

Bei dieser Gelegenheit berichtigt Er Seine Analysen des Glases von der Sababurg (4) dahin, daſs die für Fe_2O_3 und FeO angegebenen Zahlen zu *vertauschen* sind. — Nach einer von A. Hilger (5) publicirten, von E. v. Gerichten ausgeführten Analyse enthält der Basalt von Weilburg, Nassau :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
41·38	18·31	8·52	6·10	11·76	8·40	1·01	2·84	1·68	99·40.

Einige weitere Analysen *basaltischer* Gesteine aus Grönland vergleiche unter „Meteoriten".

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 202. — (2) Württemb. Jahreshefte **30**, 238; Jahrb. Min. 1874, 745. — (3) Jahrb. Min. 1874, 906. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1210, Analysen B und C. — (5) Arch. Pharm. [3] **4**, 494; Jahrb. Min. 1874, 740.

Laven.

F. Fouqué (1) untersuchte einen *Bimsstein* von Pompeji. Derselbe ist weiſs, sehr porös, tritt in Fragmenten von Haselnuſsgröſse auf und bildet nach Dufrénoy ein constantes Niveau etwa in der Mitte der Pompeji überdeckenden Schichten. Unter dem Mikroskop erkennt man, daſs der Bimsstein überreich an Leucitkryställchen ist, die neben vereinzelten Hornblende-, Augit-, Olivin- (?), Magneteisen-, Feldspath- und Glimmerkrystallen in einer amorphen Glasmasse liegen. Die Trapezoëder (2) des Leucits sind meist 0·02 mm groſs, selten bis 0·12 mm und setzen bisweilen die ganze Masse fast allein zusammen, so daſs Fouqué sie auf 2000 Stück pro qmm schätzt. Die Analyse eines möglichst reinen Materials ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
56·14	24·88	2·91	8·78	6·48	99·04	2·41.

Aus dem Umstand, daſs hier ein kalk- und natronreicher Leucit vorliegt, während die Leucite des Somma kalireicher sind, zieht Fouqué den Schluſs, daſs die gewöhnliche Ansicht, das Pompeji bedeckende Material sei Nichts als mechanisch zertrümmertes Sommagestein, falsch sei. — Die Glassubstanz ist durchsichtig und leicht gelblich gefärbt, reich an Gasblasen, theils rund, theils im Sinne der Faserung des Bimssteines gestreckt. Die übrigen Bestandtheile lieſsen sich nicht auf rein mechanischem Wege gewinnen, wohl aber blieb nach Aufschlieſsung mit Fluorwasserstoff, der den Leucit und die Glassubstanz auflöste, ein sortirbares Pulver zurück. 200 g Bimsstein ergaben so behandelt 1·100 g Augit, 0·340 g Hornblende, 0·120 g Feldspath, 0·070 g Magneteisen, 0·012 g Magnesiaglimmer, 0·025 g Olivin. Der Augit ist bouteillengrün, durchscheinend, sehr rein; die Hornblende schwarz, in dünnen Partien dunkelbraun, wie der Augit deutlich krystallisirt. Der Feldspath läſst keine Streifung erkennen, enthält aber Glaseinschlüsse ohne Gasbläschen. Die Magneteisenkrystalle sind von

(1) Compt. rend. 79, 869. — (2) Richtiger : trapezoëderähnliche Gestalten.

Säuren nur schwer zersetzlich, deshalb wohl titanhaltig. Der Glimmer bildet hexagonale Blättchen. Der hellgelbe Olivin ist die einzige nicht krystallisirte Species, die zudem nicht sicher bestimmt werden konnte. Er tritt in zugerundeten Körnern mit rauher Oberfläche auf.

A. Baltzer (1) bespricht eine schneeweiſse *Asche*, welche der Hauptkrater der Insel Vulcano am 7. September 1873 während dreier Stunden ausgeworfen hatte. Der wässerige Auszug (1·37 Proc.) enthält H_2SO_4, HCl, MgO, Fe, K_2O, Na_2O und wenig organische Substanz. Geglüht verliert die Asche 5·24 Proc., meist Schwefel. Die geglühte besteht wesentlich aus Kieselsäure (94·5 Proc.) vom spec. Gewicht = 2·208. Aus diesem Verhalten und dem Umstande, daſs durch Na_2CO_3 nur 6·23 Proc. löslich sind, schlieſst Baltzer, daſs die Asche wesentlich aus *Tridymit* mit nur wenig Opal gemengt bestehe. Unter dem Mikroskope ist die Substanz krystallinisch und theilweise doppelbrechend. — Eine andere graue Asche, welche von demselben Krater am 14. und 15. September ausgeworfen wurde, stimmt ihrem Kieselsäuregehalte nach (73·08 Proc.) vollkommen mit den gleichzeitig gelieferten Bomben überein und dürfte aus diesen durch einfache mechanische Zertrümmerung entstanden sein. Eine Analyse der trachytischen Bomben, deren Hohlräume bis 3 mm lange Quarze mit ein- und aufgewachsenen Hornblendenadeln neben Magneteisen und Eisenkies enthielten, ergab :

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	X[1])	Y[2])
73·79	13·81	3·78	1·43	0·05	6·32	0·72.

[1]) Alkalien. — [2]) Glühverlust.

A. Pavesi und E. Rotondi (2) geben eine Analyse der bei der letzten Vesuveruption in Neapel niedergefallenen *Asche* :

SiO_2	Al_2O_3	Fe[1])	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
49·500	41·645	1·295	3·455	0·970	1·750	1·150	99·765.

[1]) Es fehlt die Angabe, ob Fe_2O_3 oder FeO.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1740. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 193.

Sedimentgesteine.

J. Heidenhain (1) untersuchte die Zechstein*gypse* des Kyffhäuser namentlich auf ihren Gehalt an Anhydrit. Dieselben treten in zwei Niveaus auf, durch eine Zwischenlage Stinkschiefer getrennt.

1. Oberer Gyps, 12 m über dem Stinkschiefer. — 2. Unterer Gyps, unmittelbar von der Grenze gegen den Stinkschiefer. — 3. Derselbe 9 m tiefer.

	CaO	MgO	Fe_2O_3 Al_2O_3	Na_2O	SO_3	CO_2	SiO_2	H_2O	X[1])	Summe
1.	33·25	0·25	0·08	Spur	48·00	—	0·07	18·08	0·04	99·77
2.	37·83	2·42	0·78	0·08	33·06	14·20	4·42	7·11	0·23	100·13
3.	35·78	Spur	0·26	Spur	45·43	3·20	1·58	13·51	0·07	99·83.

1) Bitumen.

Außerdem in allen Spuren von Cl, in 2. deutliche, in 3. kaum merkliche Spuren von H_2S.

Hieraus berechnet Heidenhain für die Proben folgenden Gehalt an Gyps und Anhydrit :

	1.	2.	3.
Gyps	86·42	35·25	64·57
Anhydrit	12·42	28·06	16·47.

R. v. Drasche publicirt in Seiner oben (2) citirten Arbeit eine von G. Lindström ausgeführte Analyse eines der Triasformation angehörigen bituminösen *Koprolithenkalkes*. Das Gestein, welches eine Gesellschaft zur Düngerdarstellung auszubeuten versuchte, enthielt neben Spuren von MgO, Cl und SO_3 :

CaO	FeO	P_2O_5	F	X[1])	Y[2])	Summe
42·67	0·58	23·49	0·86	16·01	16·30	99·91.

1) Unlöslicher Rückstand. — 2) Wasser, Kohlensäure und Bitumen.

J. Rumpf (3) giebt als neuen Fundort Seines *Pinolits* (4) Goldeck, nördlich von Lend, Unter-Pinzgau, an. Er ist geneigt, die Bildung der betreffenden Gesteine, beziehungsweise ihrer Magnesite, auf die Mitwirkung organischer Wesen nach Art der

(1) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 275. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1306. — (3) Min. Mitth. 1874, 281. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1193.

Entstehung der Crinoidenkalke zurückzuführen, und beweist das silurische Alter der Pinolite aus dem Sunk durch Petrefactenfunde in unterteufenden Gesteinen.

Emanationen

Ueber die Bildung der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffs bei vulkanischen Processen, siehe unter Wasseruntersuchungen.

J. Domeyko (1) publicirt eine kurze Notiz über die Solfataren der Vulkane von Chile.

H. Gorceix (2) analysirte gasförmige, flüssige und feste Producte der auf der Insel *Nisyros* (Nisari an der Küste von Anatolien) 1873 eingetretenen Eruptionen.

1. bis 6. An Ort und Stelle ausgeführten Analysen : 1. Eine Fumarole aus der Mitte des Juni 1873 gebildeten Kraters ; 2. Fumarole, reich an Schwefelabsätzen von der Seitenwand ; 3. bis 6. Fumarolen von den Seitenwänden des primitiven Kraters ; 7. Untermeerische Exhalation, wenig von der Küste der benachbarten Insel Hyali entfernt. — 8. Fumarole am secundären Krater auf dem Punkte, wo sich Juni 1873 der Eruptionskanal öffnete, gesammelt im März 1873; 9. an derselben Stelle November 1873 gesammelt ; 8. und 9. Mittel aus zwei Analysen. — 10. Vom Vulkan eruptirtes *Wasser*, g im l, Temperatur 20°. — 11. Weifse *Efflorescenzen* aus dem Krater.

	H_2S	CO_2	O	N	H	CH_4	Summe	Temperatur
1.	48·8	40·9 [1])	1·1	3·2	—	—	100·00	100°
2.	44·5	49·2	1·0	5·2	—	—	99·9	100°
3.	4.6	1·8	13·8	63·5	—	—	99·9 [2])	96°
4.	1·5	14·7	15·6	67·8	—	—	99·6	92°
5.	0·0	7·0	18·1	74·8	—	—	99·9	70°
6.	0·0	5·5	18·2	79·2	—	—	99·9 [3])	55°
7.	—	1·2	19·5	79·2	—	—	99·9	—
8.	97·5		—	1·5	Spur	1·0	100·0	—
9.	57·1	38·4	—	2·4	1·5	0·4	99·8	—

1) Soll vermuthlich 46·9 heifsen. — 2) Die Summirung der Posten ergiebt 83·7, die Differenz entfällt vermuthlich auf CO_2. — 3) Die Summirung ergiebt 102·9.

(1) Compt. rend. 78, 328. — (2) Compt. rend. 78, 444 u. 1809; Ann. chim. phys. [5] 2, 333; vgl. diesen Jahresber. S. 1251.

	$NaCl$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl	Fe_2Cl_6	Na_2SO_4	Al_2O_3	J
10.	114·4	46·3	10·80	3·28	11·0	1·88	Spur	Spur.

	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$Al_2S_3O_{12}$	$NaCl$	H_2O [1])	Summe
11.	66·9	8·9	2·6	10·7	10·5	99·6.

[1]) Einschliefslich organische Substanz.

Andrews (1) fand in einem Gase, welches sich in einem Brunnenschachte zu *Belfast* auf der Grenzfläche zwischen durchsunkenen Sumpflagen und unterteufendem Sande entwickelte:

CH_4	CO_2	O	N	Spec. Gew. (Luft = 1)
83·75	2·44	1·06	12·75	0·661.

Wasseruntersuchungen.

G. Karsten (2) stellt die bisherigen Resultate der wissenschaftlichen Untersuchung der *Ostsee* und *Nordsee* zusammen. Soweit sich dieselben auf den Salzgehalt, den einzigen an diesem Orte zu berücksichtigenden Untersuchungsgegenstand, beziehen, sind sie in nachfolgender Tabelle enthalten. Die Zahlen wurden durch specifische Gewichtsbestimmungen vermittelst des Aräometers erhalten, unter Annahme einer Vermehrung von 0·0131 Proc. des Salzgehaltes bei einer Steigerung des spec. Gew. um 0·0001 bei 14° R.

A Beobachtungsstation; B bis E Beobachtungen an der Oberfläche; F bis K Beobachtungen in den unter F in Faden (1·9 m) angegebenen Tiefen; B und C, G und H Maximal-, D und E, J und K Minimalwerthe des spec. Gewichts bei 14° R. (B, D, G und J), sowie des Salzgehaltes in Proc. (C, E, H und K).

(1) Chem. News **30**, 138; Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 50. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 506.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
I. *Ostsee* :									
Helsingör . .	1·0190	2.51	1·0062	0·81	16	1·0259	3·39	1·0086	1·16
Korsör . . .	1·0208	2·73	1·0088	1·19	20	1·0250	3·27	1·0154	2·02
Friedericia . .	1·0203	2·66	1·0092	1·22	9	1·0220	2·88	1·0104	1·36
Svendborgsund	1·0184	2·45	1·0085	1·15	7	1·0187	2·49	1·0095	1·26
Sonderburg . .	1·0211	2·76	1·0092	1·22	10	1·0243	3·20	1·0095	1·26
Eckernförde .	1·0174	2·30	1·0079	1·05	10	1·0204	2·67	1·0121	1·59
Friedrichsort .	1·0201	2·63	1·0043	0·58	8	1·0219	2·87	1·0078	1·04
Kieler Hafen .	1·0177	2·34	1·0000[1])	0·00	16	1·0196	2·58	1·0122	1·60
Fehmarnsund .	1·0135	1·77	1·0072	0·96	6	1·0147	1·95	1·0090	1·20
Travemünde[2]) .	1·0161	2·11	1·0093	1·24	5	1·0163	2,14	1·0093	1·24
Pöl[2])	1·0160	2·10	1·0097	1·29	4	1·0169	2·22	1·0108	1·42
Warnemünde[2])	1·0098	1·28	1·0063	0·83	5	1.0128	1·68	1·0072	0·96
Darser Ort . .	1·0133	1·74	1·0066	0·86	5	1·0152	1·99	1·0069	0·91
Lohme, Rügen	1·0094	1·25	1·0032	0·42	10	1·0095	1·26	1·0050	0·66
Neufahrwasser .	1·0081	1·10	1·0019	0·25	3	1·0086	1·16	1·0035	0·46
Hela	1·0066	0·86	1·0014	0·19	—	—	—	—	—
II. *Nordsee* :									
Ellenbogen, Sylt	1·0255	3·34	1·0208	2·73	7	1·0258	3·38	1·0215	2·82
Wilhelmshafen	1·0266	3·48	1·0220	2·88	8	1·0268	3·51	1.0222	2·91
Borkum . . .	1·0276	3·63	1·0210	2·75	13	1·0277	3·65	1·0219	2·87
Helgoland [3]) .	1·0287	3·80	1·0244	3·22	4·5	1·0288	3·81	1·0249	3·28

[1]) Wegen Eisbedeckung. — [2]) Die Beobachtungen umfassen noch kein volles Jahr. — [3]) Die Werthe sind wegen eines Instrumentenfehlers wahrscheinlich etwas zu grofs.

F. Seelheim (1) untersuchte die Gewässer der vier *holländischen Meeresarme* : Wester Schelde, Ooster Schelde, Krammer und Haringvliet auf ihren Salzgehalt und die allmähliche Abnahme desselben bei wachsender Entfernung vom Meere. Er benutzt die Daten der Analysen zur Berechnung der Betheiligung des Meeres- und des Flufswassers an der procentlichen Zusammensetzung der an den verschiedenen Orten aufgefangenen Wasserproben.

A. *Wester Schelde* : 1. Vlissingen. — 2. Braakman. — 3. Neuzen. — 4. Hansweert. — 5. de Paal. — 6. Bath. — 7. Kieldrechtsche gat. — 8. den Doel.

B. *Ooster Schelde* : 1. Veere. — 2. Kortgeene. — 3. Zieriksee. — 4. Wemeldinger Canal. — 5. Stavenisse. — 6. Austerbank von Yerseke. — 7. Tholen. — 8. Bergen op Zoom. — 9. St. Philipsland (Mosselbreek). — 10. Bruinisse (Mosselbreek).

(1) Arch. néerland. 9, 483.

C. *Krammer* und *Haringvliet*: 1. Herkingen. — 2. Oude Tonge. — 3. Ooltgensplaat. — 4. Hellevoetsluis. — 5. Middelharnis. — 6. Stad aan't Haringvliet.

Ein den Zahlen beigesetztes „f" bedeutet „bei Fluth geschöpft", ein „e" „zur Zeit der Ebbe." Die Zahlen selbst sind Procente.

			X[1])	SO_3	CaO	MgO	Cl	Sp. G.	Meer- Wasser.	Fluß- Wasser.
A.	1.	f.	3·3704	0·2098	0·0605	0·2031	1·7161	1·0248	100·00	0·00
		e.	3·2133	0·1948	0·0587	0·1885	1·6340	1·0245	94·64	5·36
	2.	f.	3·0629	0·1858	0·0549	0·1821	1·5270	1·0232	89·75	10·25
		e.	3·0774	0·1876	0·0525	0·1814	1·5351	1·0233	89·24	10·76
	3.	e.	2·9066	0·1754	0·0539	0·1711	1·4530	1·0225	85·56	14·44
	4.	f.	2·6088	0·1619	0·0473	0·1604	1·3387	1·0204	77·94	22·06
		e.	2·5154	0·1544	0·0473	0·1483	1·2645	1·0198	74·62	25·38
	5.	f.	2·2888	0·1433	0·0463	0·1376	1·1740	1·0180	69·71	30·29
		e.	2·1980	0·1344	0·0394	0·1331	1·1244	1·0173	65·08	34·92
	6.	f.	2·2179	0·1415	0·0483	0·1327	1·1411	1·0176	68·95	31·05
		e.	2·0073	0·1232	0·0385	0·1208	1·0071	1·0158	60·01	39·99
	7.	f.	2·3880	0·1455	0·0442	0·1422	1·1902	1·0185	70·51	29·49
		e.	2·2340	0·1332	0·0395	0·1353	1·0920	1·0168	65·03	34·97
	8.	f.	1·9060	0·1179	0·0365	0·1110	0·9789	1·0148	56·95	43·05
		e.	0·5327	0·0338	0·0159	0·0362	0·2639	1·0047	18·29	81·71
B.	1.	f.	3·3931	0·2058	0·0605	0·2025	1·7415	1·0249	100·00	0·00
		e.	3·3931	0·2059	0·0663	0·2046	1·7435	1·0250	100·00	0·00
	2.	f.	3·3840	0·2078	0·0653	0·2077	1·7484	1·0251	100·00	0·00
		e.	3·3901	0·2091	0·0605	0·2077	1·7437	1·0249	100·00	0·00
	3.	f.	3·3830	0·2072	0·0585	0·2074	1·7437	1·0249	100·00	0·00
		e.	3·3826	0·2086	0·0608	0·2061	1·7229	1·0249	100·00	0·00
	4.	f.	3·3939	0·2096	0·0650	0·2061	1·7231	1·0250	100·00	0·00
		e.	3·2957	0·2070	0·0567	0·2005	1·7025	1·0246	98·09	1·91
	5.	f.	3·3841	0·2073	0·0544	0·2050	1·7228	1·0248	100·00	0·00
		e.	3·2456	0·1965	0·0604	0·1945	1·6640	1·0237	95·17	4·83
	6.	f.	3·3872	0·2026	0·0557	0·2039	1·7123	1·0245	98·48	1·52
		e.	3·2968	0·1976	0·0547	0·2033	1·7022	1·0242	97.25	2·75
	7.	f.	3·3177	0·2036	0·0644	0·2022	1·7231	1·0244	98·40	1·60
		e.	3·2998	0·2026	0·0594	0·2005	1·7126	1·0243	97·79	2·21
	8.	f.	3·3100	0·2025	0·0568	0·1990	1.6853	1·0238	97·28	2·72
		e.	3·2115	0·1928	0·0540	0·1931	1·5973	1·0229	93·40	6·60
	9.	f.	3·0143	0·1820	0·0530	0·1784	1·4916	1·0218	87·33	12·67
		e.	3·1576	0·2012	0·0544	0·1947	1·6425	1·0237	94·86	5·14

[1]) Gesammtrückstand, bei 150° getrocknet.

	X [1])	SO_3	CaO	MgO	Cl	Sp. G.	Meer- Wasser	Fluſs- Wasser
10. f.	2·9876	0·1809	0·0590	0·1809	1·5230	1·0219	87·76	12·24
e.	2·9792	0·1856	0·0539	0·1840	1·5448	1·0221	88·60	11·40
C. 1. f.	2·9170	0·1799	0·0528	0·1833	1·5098	1·0216	87·26	12·74
e.	2·8149	0·1811	0·0532	0·1737	1·4641	1·0210	84·41	15·59
2. f.	1·5408	0·1018	0·0418	0·0951	0·8033	1·0112	46·26	53·74
e.	1·2511	0·0784	0·0300	0·0827	0·6560	1·0094	37·67	62·33
3. f.	1·8070	0·1066	0·0354	0·1188	0·9359	1·0133	54·07	45·93
e.	1·4342	0·0901	0·0280	0·0933	0·7258	1·0102	42·42	57·58
4. f.	1·2747	0·0888	0·0310	0·0859	0·6762	1·0096	38·61	61·39
e.	1·0528	0·0694	0·0208	0·0793	0·5491	1·0074	31·61	68·39
5. f.	1·2063	0·0805	0·0252	0·0826	0·6228	1·0089	36·04	63·96
e.	1·1571	0·0765	0·0270	0·0818	0·6016	1·0086	34·69	65·31
6. f.	1·0085	0·0648	0·0202	0·0705	0·5177	1·0074	30·09	69·91
e.	1·0026	0·0688	0·0202	0·0681	0·5175	1·0074	29·91	70·09.

[1]) Gesammtrückstand, bei 150° getrocknet.

J. Y. Buchanan (1) benützte die Reise des „Challenger" in die Südpolargegenden zur Untersuchung des *Salzgehaltes im Meereise.* Ein Stück Packeis von 625 cbcm wurde einer langsamen Schmelzung unterworfen und das sich bildende Wasser in einzelnen Portionen auf seinen Chlorgehalt geprüft. Die ersten 50 cbcm ergaben 0·0483 g Cl, die nächsten 510 cbcm 0·0579 g und die letzten 65 cbcm 0·0015 g. Im ganzen Stück waren demnach 0·1077 g oder 0·1723 g im l enthalten. Eine zweite Probe ergab für die ersten 95 cbcm 0·0085 g, die weiteren 130 cbcm 0·0032 g, im Ganzen in 225 cbcm 0·0117 g Cl oder 0·0520 g im l. Ferner liefs Buchanan Seewasser in einem Eimer gefrieren, wobei das Eis von den Wänden und von einem Häutchen auf der Oberfläche aus in hexagonalen Tafeln, welche mit ihren Randkanten in das Wasser hineinragten, krystallisirte. 9 cbcm Eiskrystalle enthielten 0·0142 g Cl oder 1·5780 g im l. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu —1·3° bestimmt, derjenige des Packeises zu —1°, eine Temperatur, welche sich nach 20 Minuten auf —0·9° erhöhte und nach 2½ Stunden auf

(1) Separatabdruck aus Lond. R. Soc. Proc. 1874, 481.

— 0·3° stieg, nachdem sie etwa 1 Stunde lang constant auf —0·4° geblieben war.

R. Helmhacker (1) publicirt Studien über die Bildung von Steinsalz. Die Arbeit enthält sehr vollständige Zusammenstellungen der Analysen der in der Versalzung begriffenen Seen.

Hodges (2) untersuchte das Wasser des See's *Lough Neagh* in der Provinz Ulster, Irland. Dasselbe steht in dem Ruf, hineingeworfene Gegenstände schnell zu versteinern und die Ursache der vielen versteinerten Stämme zu sein, die sich an seinen Ufern vorfinden. Die Irrigkeit der Ansicht zeigt sich, wie schon G. Bischof (3) gefunden hatte, bei einem Vergleich der Analyse des Seewassers mit der des versteinerten Holzes (4).

1. Wasser dem See in einer Entfernung von 100 m vom Ufer und an einer Stelle entnommen, welche dem Fundorte vieler versteinerter Stämme nahe liegt. Das Wasser ist etwas trüb und reagirt alkalisch. — 2. Wasser aus dem Oberlauf des *Bann*. Dieser Fluſs entspringt 50 km oberhalb des Sees in Granit, durchläuft denselben und verbindet als unterer Bann den See mit dem atlantischen Ocean. Eine dem See an der Mündung des Bann entnommene Probe ergab 13·4 Grains in der Imperial gallon (0·19 g im l), darunter 10·6 Grains (0·15 g) mineralische Bestandtheile; eine anderweitige, etwa 0·8 km vom Ufer geschöpfte Probe lieferte nur 9·3 Grains (0·13 g) mineralische Bestandtheile.

A Grains in der Gallone; B g im l.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	Fe_2O_3	SiO_2	NaCl	Summe	X[1])
1. A	4·786	0·496	1·038	1·711	0·727	0·360	1·704	10·826[2])	2·124
B	0·0684	0·0071	0·0148	0·0244	0·0104	0·0051	0·0243	0·1547	0·0303
2. A	1·239	0·622	—	1·353[3])	0·329	0·205	0·825	4·654[2])	n. best.
B	0·0177	0·0089	—	0·0193[3])	0·0047	0·0029	0·0118	0·0667	n. best.

[1]) Flüchtige und organische Stoffe. — [2]) Zwischen den angegebenen Summen und den Factoren spielen sich für uns uncorrigirbare Differenzen ab. — [3]) $CaSO_4$

E. T. Hardman (5) schildert die geologischen Verhältnisse, die Art und die Zeit der Bildung des betreffenden Seebeckens.

(1) Chem. Centr. 1874, 539, 556 u. 570. — (2) Chem. News **30**, 102. — (3) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1. Auflage. **2**, 1544. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1292. — (5) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 79.

Trautschold (1) publicirt einige Analysen von Salzproben, welche aus salzhaltigem Wasser kleiner *Seen* auf der Halbinsel *Baku* gewonnen und im Bergamte zu Tiflis untersucht wurden.

1. Salz aus dem See bei dem Dorfe Kürdachany, jährliche Salzproduction 4·8 Millionen kg. — 2. See bei dem Dorfe Muchamedli; 0·6 Millionen kg — 3. See Mirdalaby bei dem Dorfe Binagadi; 1·2 bis 1·5 Millionen kg. — 4. See Massasyr; 4·8 Millionen kg. — 5. Salz aus dem kaspischen Meere nach Abich, des Vergleichs wegen beigefügt.

	NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	X[1])	Y[2])	Summe
1.	88·64	0·47	—	1·87	3·86	0·24	4·28	99·36
2.	94·86	0·80	—	0·34	4·14	0·03	0·41	100·08
3.	92·18	0·28	—	0·58	5·30	0·16	0·79	99·29
4.	95·69	0·19	—	0·79	—	0·08	1·44	98·19
5.	64·33	2·89	24·11	7·97	—	—	—	99·30

1) Organische Substanz. — 2) Unorganische Beimengungen (Sand, Thon).

F. v. Lesseps (2) bespricht die *Bitterseen* auf dem Isthmus von *Suez* und die Bedingungen der Bildung der Salzbank in diesen Seen. Die Bank besitzt nach Ihm folgende Dimensionen :

mittlere Länge	18000 m
„ Breite	5120 m
gröfste Mächtigkeit	13·20 m
mittlere „	9·68 m
annäherndes Volumen	664800800 cbm
mittleres spec. Gewicht	1·51
annäherndes absolutes Gew.	972894208000 kg.

Des Näheren besteht die Bank aus einzelnen Lagen, zwischen 5 und 25 cm, meistens 6 bis 10 cm mächtig, getrennt durch dünne Sandbänkchen. Die Zahl der einzelnen Lagen läfst sich auf 100 bis 120 schätzen. — Verglichen werden damit die Dimensionen der Seen :

(1) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 256. — (2) Ann. chim. phys. [5] **3**, 129.

großer See, größte Länge	20 km
größte Breite	8 „
kleiner See, größte Länge	15 „
größte Breite	3·5 „
Oberfläche der Seen	196122253 qm
Kubikinhalt *ohne* die Salzbank	1446347200 cbm
„ *einschließlich* derselben	2090648000 cbm (1).

Die Bildung der Salzablagerung wird auf Absatz aus eindringendem Wasser des Rothen Meeres zurückgeführt, indem mit historischen und geologischen Gründen ein Zurückgehen des Rothen Meeres oder richtiger eine Hebung des Plateaus zwischen den Bitterseen und dem Meere bewiesen wird. Jede der einzelnen Lagen würde dann einem Einbruch des Meeres durch Springfluthen während einer Zeitperiode entsprechen, in welcher die Hebung noch nicht die heutige, für jede auch noch so hohe Fluth unübersteigliche Höhe angenommen hatte. Die sandigen Zwischenmittel sind das Product der Zufuhr von Flugsand während der trockenen Perioden zwischen den Einbruchsepochen. Da das Wasser des Rothen Meeres im cbm rund 46·5 kg feste Stoffe enthält, so würden nach dem Obigen ungefähr 21 Milliarden cbm Wasser nothwendig gewesen sein, um den Salzabsatz zu liefern, d. h. etwa das hundertfache des heutigen Inhalts, so daſs also die Katastrophe des Wassereinbruchs mindestens hundertmal stattgefunden haben müſste.

L. Durand-Claye (2) untersuchte das Wasser des Suezcanals von verschiedenen Stellen, namentlich aus den *Bitterseen*.

1. Port Said, Mittelmeer. — 2. Becken von Ismailia, 6 m unter der Oberfläche geschöpft. — 3. Vom 60. Kilometer. — 4. Vom 76. Kilometer, 4 m tief. — 5. Vom Südende des Sees Timsah, 4 m tief. — 6. Vom nördlichen Leuchtthurm der Bitterseen, an der Oberfläche. — 7. Ebendaher, 7 m tief. — 8. Ueber der Salzbank, an der Oberfläche. — 9. Ebendaher, 4 m tief. — 10. Ebendaher, 7 m tief. — 11. Von einem Punkte, ebenfalls über der Salzbank zwischen der Schleuſse des 16. Kilometers und dem Bette des die Seen

(1) Im Original steht fälschlich : 109064800 cbm. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 188.

durchschneidenden Kanals gelegen. — 12. Aus den Salzseen zwischen den beiden Leuchtthürmen, von der Oberfläche. — 13. Ebendaher, 7 m tief. — 14. Am nördlichen Leuchtthurm, von der Oberfläche. — 15. Ebendaher, 7 m tief. — 16. Kabret-el-Echouch, von der Oberfläche. — 17. Ebendaher, 7 m tief. — 18. Vom 133. Kilometer, oberflächlich. — 19. Ebendaher, 7 m tief. — 20. Von Schaluf, 4 m tief. — 21. Suez, 4 m tief.

	Sp. G.	X [1])	Cl	SO_3	MgO	Y [2])
1.	1·014 bei 21·8°	26·20	12·90	1·60	1·70	10·00
2.	1·015 „ 21·5°	25·10	13·00	1·60	2·20	8·30
3.	1·032 „ 21·5°	51·70	26·00	3·10	3·00	19·60
4.	1·046 „ 22·0°	71·07	40·20	4·30	3·90	23·30
5.	1·048 „ 22·2°	67·20	39·00	4·50	3·90	19·80
6.	1·049 „ 22·5°	74·20	39·20	4·50	4·20	26·30
7.	1·049 „ 21·9°	74·70	40·00	4·50	3·70	26·50
8.	1·050 „ 21·7°	72·60	39·50	4·50	3·70	24·90
9.	1·050 „ 21·1°	69·40	39·90	4·50	3·60	21·40
10.	1·050 „ 22·0°	67·50	39·90	4·50	4·00	19·10
11.	1·059 „ 21·5°	73·90	40·50	4·50	4·00	24·90
12.	1·059 „ 21·2°	69·50	38·80	4·40	3·90	22·40
13.	1·050 „ 21·8°	72·30	38·50	4·40	4·50	24·90
14.	1·046 „ 21·3°	65·30	36·10	4·30	3·90	21·00
15.	1·050 „ 21·8°	69·70	37·40	4·50	3·40	24·40
16.	1·040 „ 21·5°	58·50	32·00	3·80	3·40	19·30
17.	1·049 „ 22·1°	72·00	38·60	4·20	3·40	25·40
18.	1·034 „ 21·7°	47·30	25·90	3·20	3·10	15·10
19.	1·048 „ 21·7°	69·70	38·60	4·40	3·90	22·80
20.	1·043 „ 21·5°	62·20	35·50	3·80	3·50	19·40
21.	1·031 „ 21·4°	46·50	22·40	2·70	2·90	18·50.

[1]) Gesammtrückstand, als g im l. — [2]) Sonstige Stoffe : Na, CaO u. s. w.

Die meisten Wässer übersteigen an Salzgehalt den des Mittelmeers (ungefähr 40 g im l), eine Erscheinung, die in der bekannten Concentration der Wässer der Bitterseen eine natürliche Erklärung findet. Wenn die ersten Nummern verhältnifsmäfsig süfses Wasser ergeben, so ist die Zufuhr des Nilwassers an der Mündung dieses Stromes die Ursache, während das anomale Sinken des Salzgehalts in Nr. 16 und 18 vielleicht auf locale Süfswasserzufuhr für die Kanalbeamten zurückzuführen ist.

W. Knop (1) analysirte drei Proben *Nil*absatz.

(1) Im Ausz. Arch. Pharm. [3] 5, 275.

1. Minich am linken, 2. Achnim am rechten Nilufer, 3. Theben.

	1.	2.	3.
Hygroskop. Wasser	3·100	3·700	5·70
Gebundenes Wasser	5·880	4·835	7·63
Humus	0·230	0·235	1·17
Glühverlust	9·210	8·770	14·50
Feinboden	90·790	91·230	85·50.

In 100 Gewichtstheilen Feinboden sind enthalten :

Sulfate	Spur	Spur	1·30
Carbonate	4·081	4·707	4·28
Kieselsäure und Silicate	95·919	95·293	94·42.

Unter den Carbonaten befindet sich $BaCO_3$ in nicht unbedeutenden Mengen (1 = 0·21; 2 = 0·017; 3 = Spur).

G. Kerner (1) liefert Untersuchungen der Wässer der neuen *Frankfurter* Leitung, die aus einer Entfernung von 70 bis 75 km Quellen aus dem Basaltgebiete des Vogelsberges und aus dem Spessarter Buntsandstein zuführt. Nach Fertigstellung des Werkes wird das tägliche Wasserquantum 18500 cbm betragen.

1. *Breitenruhborn*, gröfste *Spessart*quelle (im Ganzen 10 Quellen aus dem Biber- und Casselgrunde). — 2. bis 4. *Vogelsberg*quellen und zwar 2. Quellen an der *Aue*, 139 gröfsere und kleinere Einzelquellen zählend; 3. *Aderborn*, *Born am Wehr*, *Lohfinkborn*- und *Aderweiher*quelle; 4. Quelle am *alten Seeweiher* und *Wehnerborn*. — 5. Wasser aus dem Reservoir am *Aspenheimer Kopf*, October 1873. — 6. Hochreservoir bei *Frankfurt*, März 1874.

mg im l.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlornatrium	3·7	3·0	3·4	3·6	3·4	3·1
Schwefels. Calcium	2·0	4·0	4·1	4·8	4·3	4·3
Kohlens. Natrium	2·3	6·6	8·1	7·6	8·0	7·3
„ Calcium	1·5	33·0	31·2	33·1	31·2	31·0
„ Magnesium	0·1	32·0	32.3	31·7	33·2	31·5
Kieselsäure	7·0	30·1	27·7	29·8	29·0	27·8
Mineralbestandtheile	n. best.	108·4	106·6	110·4	109·1	105·5
Huminkörper	3·5 [1])	4·9	Spur	Spur	2·8	1·6
Halbgeb. Kohlensäure	n. best.	34·5	33·9	34·3	34·5	33·4
Freie Kohlensäure	n. best.	26·0	40·8	33·0	26·4	22·3

[1]) Eisen, Thonerde, Spuren von Salpetersäure, organische Substanzen.

(1) Dingl. pol. J. 214, 428.

Die Temperatur der Vogelsberger Quellen schwankte vor der Fassung bei — 6° bis + 22·4° Lufttemperatur zwischen 9·50° und 9·95°, nach der Fassung ist die Schwankung bis auf 0·20° reducirt. Die allerdings erst seit Kurzem möglichen Beobachtungen im Hochreservoir ergaben eine Differenz von 1·8°.

R. Fresenius (1) analysirte die Mineralquelle im Badhause der Wilhelmsheilanstalt zu *Wiesbaden*. Die Quelle trat bei Gelegenheit der Herstellung der Fundamente des Baues zu Tage, wurde, als sich ihre Constanz erwies, gefaſst und lieferte am 2. October 1871 in der Minute 7 l Wasser von 40·14° bei 12·5 Lufttemperatur. Ein Vergleich der unten gegebenen Zusammensetzung mit derjenigen der übrigen Wiesbadener Quellen zeigt, daſs die neue Quelle gegen keine der übrigen im Gehalt an festen Bestandtheilen zurücksteht, dagegen im Reichthum an Kohlensäure die meisten übertrifft.

A giebt die kohlensauren Salze als einfache Carbonate, B als Bicarbonate berechnet in 1000 Gewichtstheilen.

	A.	B.
Chlornatrium	6·731518	6·731518
Chlorkalium	0·227765	0·227765
Chlorlithium	0·009752	0·009752
Chlorammonium	0·015870	0·015870
Chlorcalcium	0·433714	0·433714
Chlormagnesium	0·125291	0·125291
Jodmagnesium	0·000022	0·000022
Brommagnesium	0·001277	0·001277
Schwefels. Kalk	0·092769	0·092769
Schwefels. Strontian	0·000024	0·000024
Schwefels. Baryt	0·000213	0·000213
(Doppelt-)kohlens. Kalk	0·425316	0·612454
„ „ Magnesia	0·055808	0·085042
„ „ Eisenoxydul	0·005516	0·007608
„ „ Manganoxydul	0·000958	0·001324
Phosphors. Kalk	0·000245	0·000245
„ Thonerde	0·000193	0·000193
Kieselsäure	0·063167	0·063167
Summe der festen Bestandtheile	8·189418	8·408248
Halbgebundene Kohlensäure	0·218831	—
Freie Kohlensäure	0·334439	0·334439
Summe aller Bestandtheile	8·742688	8·742687.

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 368; die Differenzen zwischen den Zahlen des

Außerdem in Spuren : bors. Kalk, arsens. Kalk, Chlorcäsium, Chlorrubidium.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand die freie Kohlensäure 195·38 cbcm, die freie und halbgebundene 328·37 cbcm in 1000 cbcm Wasser.

Spec. Gew. = 1·006429 bei 16°.

E. Reichardt (1) stellte Untersuchungen über die Veränderungen an, welche das Wasser der Quellen und Flüsse in den verschiedenen Jahreszeiten erleidet. Als Objecte dienten das Wasser der *Jenaer* Wasserleitung, das eines Pumpbrunnens der Stadt und das der Saale. Indem wir in Bezug auf den Gehalt der Wässer an einzelnen Stoffen auf die Abhandlung selbst verweisen, sei nur der Schwankungen des Abdampfrückstandes zur allgemeinen Charakteristik der Größe derselben gedacht. Es betrug derselbe in 100 l :

	Quellwasser	Pumpbrunnen	Flußwasser
im Maximum :	47·0	241·0	31·2
„ Minimum :	29·5	160·0	8·0.

O. Bach (2) giebt eine Uebersicht über die Zusammensetzung von 16 Kirchhofbrunnenwässern *Leipzigs*. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Bestimmungen des Verdampfungsrückstandes (nebst mikroskopischer Prüfung desselben), der Kohlensäure, des Ammoniaks, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, endlich der gelösten organischen Stoffe und führen zu dem Resultate, daß die Zusammensetzung der Kirchhofbrunnenwässer, namentlich ihr Gehalt an Verwesungsstoffen, nur ganz unwesentlich von derjenigen der Brunnenwässer Leipzigs überhaupt abweicht.

C. Schneider (3) untersuchte die Trinkwässer der Stadt *Sprottau*, Schlesien, auf ihre hauptsächlichsten Bestandtheile.

Textes und der „vergleichenden Uebersicht“ am Schlusse des Aufsatzes sind nach brieflichen Mittheilungen des Analytikers dahin zu corrigiren, daß die im Texte gegebenen Zahlen die richtigen sind. — (1) Arch. Pharm. [3] 4, 193. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 374. — (3) Arch. Pharm. [3] 4, 330.

J. Habermann und H. Weidel (1) analysirten das Wasser der neuen *Wiener* Leitung.

1. Am 14. October 1873 aus dem Reservoir am Rosenhügel geschöpft; Temperatur 9·5° bei 10·3° Lufttemperatur; a) beim Eintritt in das Reservoir, b) im Reservoir. — 2. und 3. Wasser an den Quellen nach den von Schneider 1864 ausgeführten Analysen : 2. *Stixensteiner* Quelle, 3. *Kaiserbrunnen*. — 4. Trinkwasser aus der Donau.

In 10000 Theilen :

	1a.	1b.	2.	3.	4.
Kieselsäure	0·020	0·023	0·025	0·018	n. best.
Kalk	0·748	0·744	1·049	0·609	„ „
Magnesia	0·114	0·116	0·172	0·088	„ „
Kali	Spur [1])	Spur [1])	0·100	0·006	„ „
Natron	0·065	0·063	0·100	0·021	„ „
Schwefelsäure	0·123	0·125	0·187	0·060	0·285
Chlor	0·013	0·011	0·020	0·009	0·023
Gesammt-Kohlensäure	1·388	1·374	1·930	1·389	n. best.
Gebundene Kohlensäure	1·371	1·365	1·854	1·101	„ „
Freie Kohlensäure	0·017	0·009	0·076	0·288	„ „
Organische Substanz	0·123	0·135	0·060	0·042	0·208
Salpetersäure	Spur	Spur	Spur	Spur	0·004
Glührückstand	1·768	1·765	2·542	1·345	1·327
Dichte	1·000202	1·000185	1·000248	n. best.	n. best.

1) Nur spectralanalytisch nachweisbar. Aufserdem Fe_2O_3 in Spuren.

L. Sipöcz (2) untersuchte vier der gebräuchlichsten Trinkwässer von *Baden* bei Wien.

1. Badener Wasserleitung; Temperatur 9·7 bei 15·9° Lufttemperatur. — 2. Brunnen im Herzoghofe; 15·5° bei 15·5°. — 3. Brunnen im Wohlthätigkeitshause; 10·1° bei 14·1°. — Brunnen im Sauerhofe; 10·3° bei 13·1°. — In 10000 Theilen :

	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_3N	SO_3	Cl	N_2O_5
1.	1·8680	0·4413	0·0248	0·1455	—	1·2559	0·1772	Spur
2.	3·9495	1·3540	0·1794	2·5940	—	6·4865	3·2976	„
3.	2·0580	0·6818	0·4264	0·4243	0·0089	0·3540	0·7512	0·3283
4.	2·4905	1·0312	1·3665	1·2137	0·0080	1·6280	1·7465	0·2662.

(1) Aus Zeitschr. des österreich. Ingenieur- und Architektenvereins in Dingl. pol. J. 212, 75. — (2) Min. Mitth. 1874, 251.

	SiO_2	CO_2 [1])	CO_2 [2])	X [3])	Summe
1.	0·1085	1·2671	1·7809	0·1520	5·4004
2.	0·2220	0·9062	1·0698	0·3050	18·5511
3.	0·0870	2·0744	—	0·2000	7·2161
4.	0·0665	2·5058	—	0·2640	12·1854.

1) Gebunden. — 2) Halb gebunden und frei. — 3) Organische Substanz.

F. C. Schneider (1) analysirte die Quellen von *Trentschin-Teplitz*, Ungarn. Dieselben treten mit aufserordentlichem Wasserreichthum aus Kalk aus und werden in drei Bassins gesammelt, deren Inhalt das Material für die Analysen Nr. 2 bis 4 lieferte. Das Wasser Nr. 1 gehört der Sinaquelle, einer erst kürzlich erbohrten Quelle, an. Früher schon wurden diese Wässer von Lang (2) und von v. Hauer (3) analysirt. Die Resultate des Letzteren stimmen mit denen Schneider's sehr gut überein. In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kali	0·905	0·779	0·814	0·761
„ Natron	0·623	0·605	0·635	0·677
„ Kalk	11·779	12·104	12·024	12·092
„ Magnesia	5·754	5·880	5·883	5·897
Chlornatrium	1·749	1·806	1·811	1·737
Kohlens. Kalk	3·300	3·007	3·012	2·890
Eisenoxyd und Thonerde	0·011	0·012	0·014	0·015
Kieselsäure	0·369	0·354	0·356	0·350
Summe	24·490	24·547	24·549	24·428
Kohlensäure, halbgeb.	1·452	1·323	1·325	1·271
„ frei	2·361	2·423	2·317	2·399
Schwefelwasserstoff	0·022	0·022	0·002	0·004
Temperatur	40·2°	39·2°	38·2°	38·5°
Spec. Gew. bei 18·5°	1·0028	1·0025	—	1·0024.

Gase auf Volumenproc. bei 0° und 760 mm Druck berehnet :

	1.	3.	4.
Kohlensäure	17·62	17·06	17·66
Sumpfgras	6·49	6·55	6·48
Stickstoff	75·89	76·39	75·86.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 72. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 798. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 840.

Derselbe (1) untersuchte auch den Säuerling von *Grofs-Kubra*, eine Stunde nordwestlich von Teplitz. Die unvollkommene Fassung verhinderte eine Bestimmung des Eisengehaltes, der nach den Quellabsätzen zu schliefsen nicht unbedeutend sein kann. Eine ältere Analyse Lang's (2) eines Säuerlings von Grofs-Kubra dürfte sich nicht auf vorliegende Quelle beziehen, da Schneider ausdrücklich betont, das Wasser sei bisher noch nicht untersucht worden.

In 10000 Theilen :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	$FeCO_3$
0·585	0·429	0·709	2·746	10·308	2·629	0·099	?

Gesammtmenge der Kohlensäure = 20·542, davon fest und halb gebunden je 7·052, somit 6·438 freie Kohlensäure.

R. und H. Fresenius (3) publiciren die Analyse einer Sauerquelle, welche bei *Deutsch-Kreutz* im Oedenburger Comitate, Ungarn, entspringt. Die Quelle liefert, soweit die Verhältnisse ein Urtheil erlauben, in der Minute etwa 24 l Wasser von 12·25° bei 25° Lufttemperatur. Unter A sind die kohlens. Salze als einfache, unter B als Dicarbonate berechnet. In 1000 Gewichtstheilen :

	A.	B.
(Doppelt-)kohlens. Natron	0·616796	0·872631
„ „ Lithion	0·000069	0·000110
„ „ Ammoniak	0·002367	0·003451
Schwefels. Kali	0·047061	0·047061
„ Natron	0·076982	0·076982
Chlornatrium	0·096746	0·096746
Bromnatrium	0·000229	0·000229
Jodnatrium	0·000011	0·000011
Phosphors. Natron	0·000561	0·000561
(Doppelt-)kohlens. Kalk	0·669365	0·963886
„ „ Strontian	0·001117	0·001450
„ „ Magnesia	0·209605	0·319398
„ „ Eisenoxydul	0·006916	0·009539
„ „ Manganoxydul	0·003753	0·001041
Kieselsäure	0·061242	0·061242
Summe der festen Bestandtheile	1·789820	2·454338
Halbgebundene Kohlensäure	0·664518	—
Freie Kohlensäure	1·669805	1·669805
Summe aller Bestandtheile	4·124143	4·124143.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 86. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, **841**. — (3) J. pr. Chem. [2] **9**, 454.

Aufserdem in Spuren : kohlens. Baryt, salpeters. Natron, bors. Natron, organische Substanzen, Schwefelwasserstoff und Stickstoff. Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand die freie Kohlensäure 887·19 cbcm, die freie und halbgebundene 1240·26 cbcm in 1000 cbcm Wasser.

Spec. Gew. = 1·002459 bei 25°.

F. C. Schneider (1) analysirte die Thermen von St. Helena bei *Battaglia* an dem Euganeen.

1. St. Helenaquelle. — 2. Grottenquelle, aus einer Felsspalte entspringend. Die Felswand, über welche das Wasser abfliefst und der Boden eines Felsbeckens, in welchem es sich sammelt, sind mit einem dicken Absatz von Eisenoxyd überzogen, der sich aber, wie die Anwesenheit von Gesteinsfragmenten beweist, nicht aus dem Wasser, sondern durch Zersetzung des Gesteins bildet; zudem ist das Wasser sehr arm an Eisen und trübt sich, möglichst tief der Spalte entnommen, selbst nach jahrelangem Stehen nicht. — 3. Gartenquelle. — 4. Parkquelle.

In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kali	1·325	1·783	1·709	1·475
Chlornatrium	15 609	15·351	15·363	15·423
Chlormagnesium	1·032	1·461	1·216	1·250
Kohlens. Magnesia	0·348	—	0·182	0·151
Schwefels. Kalk	3·793	3·492	3·468	3·840
Kohlens. Kalk	1·171	1·546	1·405	1·141
Chlorcalcium	0·072	—	—	—
Kohlens. Eisenoxydul	0 014	0·019	0·011	0·013
Thonerde	0·010	0·006	0·015	0·011
Kieselerde	0·398	0·394	0·389	0·379
Summe	23·772	24·052	23·758	23·683
Temperatur	71·2°	70°	59·8°	58·5°.

Aufserdem in allen Spuren von Mn, J, Br, P_2O_5, B_2O_3.

Ferner wurde das Wasser einer sehr mächtigen, auf dem Monte Irone bei Abano, Euganeen, entspringenden Quelle einer theilweisen Analyse unterworfen und in 10000 Theilen gefunden :

Trockenrückstand	Alkalichloride	CaO	MgO	Cl	SO_3	SiO_2
59·306	40·238	6·020	1·166	25·725	7·832	0·598.

Das aus der Gartenquelle sich entwickelnde Gas enthielt neben Spuren von Sauerstoff 2·79 Proc. CO_2, 1·83 Proc. Sumpfgas und 95·38 Proc. Stick-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 55.

stoff. — 100 Theile des von derselben Quelle abgesetzten Schlammes ergaben 5·14 Wasser und 94·86 Trockensubstanz, 100 Theile der letzteren enthielten 89·02 Glührückstand, 10·98 verbrennliche Stoffe mit 3·99 löslichen Huminsubstanzen. Eine Analyse des Glührückstandes lieferte 58·64 Proc. in Säuren unlösliche Stoffe, ferner an löslichen Verbindungen 9·34 Proc. Kohlensäure, 6·65 Proc. Schwefelsäure, 1·14 Proc. Kieselsäure, 9·81 Proc. Eisenoxyd, 6·72 Proc. Thonerde, 1·83 Proc. durch Ammoniak fällbare Phosphate, 6·05 Proc. Kalk, 1·40 Proc. Magnesia und 0·94 Proc. Alkalien, als Sulfate gewogen.

F. Garrigou (1) bespricht die Absätze der Schwefelquellen von *Luchon* (Bagnères de Luchon), Departement Haute Garonne. Je nach der Menge der zutretenden Luft zerfällt der Schwefelwasserstoff entweder in Schwefel und Wasser, oder oxydirt sich zu Schwefelsäure, die auf die Gesteine der Quellenkanäle (kieselige Kalkschiefer und Granit) zersetzend einwirkt und Sulfate von verschiedener Sättigung liefert, je nachdem die Unterlage der Efflorescenzen das kalkführende Gestein oder Granit ist. Für die Ausblühungen des Granits wird die unten reproducirte Analyse gegeben, dem Granit selbst aber ein ganz eigenartig zusammengesetzter Feldspath zugeschrieben, der Kalk, Kali, Natron, Lithion, Cäsium und Rubidium enthält. Entscheidende quantitative Analysen des Feldspaths, welche diese Behauptung stützen könnten, fehlen der Arbeit.

SiO_2	CaO [1]	SO_3 [1]	SO_3 [2]	X [3]	Summe
3·590	27·990	39·985	0·762	27·673	100.

[1] Als $CaSO_4$. — [2] In freiem Zustande. — [3] Wasser und Verlust.

Ueber die Natur der Verbindung, in welcher der Schwefel ursprünglich in den Quellen enthalten ist, ob als Na_2S oder als NaHS, entspinnt sich zwischen Garrigou (2) und E. Filhol (3) eine längere Debatte.

Th. Fairley (4) untersuchte die „Old Crescent Well“ zu *Harrogate,* England (5). A giebt die Werthe nach Grains in der Gallone, B als g im l (nach des Autors eigener Umrechnung).

(1) Compt. rend. **79**, 541. — (2) Compt. rend. **79**, 688. — (3) Compt. rend. **79**, 610 u. 768; Ann. chim. phys. [5] **3**, 536. — (4) Chem. News **30**, 151. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1038; f. 1869, 1292; f. 1873, 1248.

	A.	B.
Calciumsulfat	0·031	0·0005
Calciumcarbonat	5·606	0·0801
Magnesiumcarbonat	4·095 [1])	0·0512 [1])
Kieselsäure	1·128	0·0161
Natriumsulfhydrat	0·568	0·0081
Natriumcarbonat	13·774	0·1968
Natriumsulfat	10·224	0·1460
Chlornatrium	88·167	1·2595
Chlorkalium	12·710	0·1815
Chlorcalcium	5·827	0·0832
Chlormagnesium	6·862	0·0980
Ammoniak	0·022	0·0003
Organische Substanz	0·970	0·0138
Summe	149·987	2·1351

1) Eine dieser beiden Zahlen ist falsch : Es mufs entweder 3·584 oder 0·0585 heifsen. D. Ref.

Aufserdem Li, Mn, Fe, Ba, B und J in Spuren.

Durch Auskochen erhielt man A. Kubikzoll in der Gallone, B. ccm im l :

	H_2S	CO_2	N	CH_4	Summe
A.	Spur	6·85	5·88	Spur	12·73
B.	Spur	24·8	21·2	Spur	46·0.

Temperatur der Quelle 47° F. (8·3°), bei 44° F. (6·7°) Lufttemperatur. Spec. Gew. = 1·00188.

J. A. Phillips (1) untersuchte im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2) englische Grubenwässer. Dieselben werden im Gegensatze zu dem Wasser der Huel-Setongrube auf einsickerndes meteorisches Wasser zurückgeführt.

I. und II. Wasser aus den Phönixgruben bei *Liskeard*, Cornwall. Abgebaut werden Erzgänge in Granit, früher auf Kupfer, jetzt auf Zinn. — III. IV. Wasser von *Dolcoath* bei Camborne, Cornwall. Die Grube, früher ebenfalls auf Kupfer betrieben, ist jetzt die ausgiebigste Zinngrube Englands. — V., VI. und VII. Absätze aus dem letzteren Wasser von röthlich-grauer Farbe, oft in Stalactitenform. Der Widerspruch zwischen ihrer Zusammensetzung und den Bestandtheilen des Wassers führte zu einer genauen Prüfung der Gefäfse, in denen das zu untersuchende Wasser transportirt worden war, und es zeigte sich, dafs sich auch in diesen Eisen und Arsen in Flocken schon vor der Analyse ausgeschieden hatte. Eine Prüfung dieser Flocken ergab 31·52 Proc. As_2O_5 und 25·27 Proc. Fe_2O_3.

(1) Phil. Mag. [4] 47, 164. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1243.

A. Grains in der Gallone, B. g im l.

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlensäure	4·94	0·0706	4·97	0·0710
Schwefelsäure	3·07	0·0438	3·01	0·0430
Kieselsäure	2·13	0·0304	2·17	0·0310
Chlor	1·64	0·0234	1·58	0·0226
Kupfer	0·06	0·0008	0·06	0·0008
Manganoxydul	0·03	0·0005	0·03	0·0005
Eisenoxydul	0·29	0·0042	0·32	0·0046
Kalk	0·99	0·0142	1·02	0·0146
Chloralkalien	11·49	0·1642	11·33	0·1618
Kali	0·09	0·0129	0·87	0·0125
Natron	3·84	0·0549	3·81	0·0544
Ammoniak	0·01	0·0001	0·01	0·0001
Salpetersäure	0·11	0·0016	0·11	0·0016.

Aus diesen Daten berechnet Phillips folgende Zusammensetzung:

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlens. Kalk	1·62	0·0232	1·57	0·0224
Kohlens. Eisenoxydul	0·48	0·0068	0·52	0·0074
Kohlens. Manganoxydul	0·06	0·0008	0·06	0·0008
Schwefels. Kalk	0·20	0·0029	0·36	0·0051
Schwefels. Natron	5·24	0·0748	4·97	0·0710
Chlornatrium	2·57	0·0367	2·49	0·0356
Chlorkupfer	0·12	0·0017	0·12	0·0017
Chlorammonium	0·02	0·0003	0·02	0·0003
Kiesels. Kali, K_2SiO_3	1·79	0·0256	1·72	0·0246
Kiesels. Natron, Na_2SiO_3	2·09	0·0415	3·13	0·0447
Salpeters. Natron	0·17	0·0025	0·17	0·0025
Summe	15·17	0·2168	15·13	0·2161
Direct bestimmt	14·91	0·2130	—	—
Freie Kohlensäure	4·03	0·0575	4·07	0·0580.

Temperatur = 65° Fahrenh. (18°). — Spec. Gew. = 1·0002.

	III.		IV.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlensäure	4·12	0·0588	4·05	0·0578
Schwefelsäure	9·13	0·1304	9·06	0·1294
Kieselsäure	2·06	0·0295	2·11	0·0302
Chlor	13·34	0·1906	13·34	0·1906
Thonerde	0·03	0·0004	0·03	0·0004
Eisenoxyd	0·31	0·0044	0·31	0·0044
Manganoxydul	0·04	0·0006	0·04	0·0006
Kupfer	0·05	0·0007	0·05	0·0007
Kalk	7·28	0·1040	7·20	0·1028
Chloralkalien	29·34	0·4192	29·48	0·4212
Kalium	1·92	0·0275	1·93	0·0276
Natrium	10·09	0·1442	10·14	0·1449
Ammoniak	0·02	0·0003	0·02	0·0003
Salpetersäure	0·12	0·0017	0·12	0·0017.

Hieraus resultirt folgende Zusammensetzung :

	III.		IV.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlens. Kalk	3·88	0·0554	3·85	0·0550
Kohlens. Eisenoxydul	0·45	0·0064	0·45	0·0064
Kohlens. Manganoxydul	0·07	0·0010	0·07	0·0010
Schwefels. Kalk	12·41	0·1773	12·24	0·1749
Schwefels. Thonerde, $Al_2S_3O_{12}$	0·09	0·0013	0·09	0·0013
Schwefels. Natron	3·14	0·0448	3·18	0·0454
Chlornatrium	21·83	0·3118	21·83	0·3118
Chlorkupfer	0·10	0·0015	0·10	0·0015
Kiesels. Kali, K_2SiO_3	3·80	0·0543	3·81	0·0545
Kiesels. Natron, Na_2SiO_3	1·20	0·0171	1·28	0·0183
Salpeters. Natron	0·19	0·0027	0·19	0·0027
Chlorammonium	0·06	0·0009	0·06	0·0009
Summe	47·22	0·6745	47·15	0·6737
Direct bestimmt	46·97	0·6710	—	—
Freie Kohlensäure	2·21	0·0316	2·16	0·0308.

Außerdem Spuren von As, Mg und Li. — Temperatur = 92° Fahrenh. (33°). — Spec. Gew. = 1·0007.

	Fe_2O_3	As_2O_5	As_2O_3	SO_3	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe
V.	36·30	32·47	Spur	2·65	12·77	15·90	100·09
VI.	36·29	32·52	Spur	2·51	12·52	15·98	99·82
VII.	37·75	32·55	0·68	2·52	11·45	15·20	100·15.

[1]) Gebunden. — [2]) Hygroskopisch.

Außerdem Spuren von Mn_2O_3.

F. Wreden und A. Fuchs (1) publiciren Analysen der Mineralwässer und des Salzes von *Ciechocinek*, Gouvernement Warschau, Polen.

1. Wasser der sogenannten fünfprocentigen Soljanka. Nach längerem Stehen setzt das ursprünglich klare Wasser einen braungelben Niederschlag ab, aus Thonerde, organischen Substanzen, kohlens. Salzen, Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure bestehend. Temperatur 13°, spec. Gew. = 1·0281 bei 22°. Die Analyse bezieht sich auf 1000 Theile.

2. Wasser der artesischen Quelle. Nach längerem Stehen entwickelt sich ein aus den gleichen Stoffen wie bei Nr. 1 bestehender Absatz. Temperatur 14·5°, spec. Gewicht 1·0034 bei 20°. Die Werthe entsprechen 1000 Theilen Wasser. Beide Quellen enthalten keine freien Gase.

3. Salz aus der fünfprocentigen Soljanka. Bei 110° getrocknetes Salz hinterläfst 1·005 Proc. Rückstand beim Lösen in Wasser. Analysirt wurden 100 Theile. Eine im Original sich vorfindende Differenz zwischen Summe und Posten beruht, wie die beigegebenen Belege beweisen, auf Nichtaufnahme des Wassergehalts in die Zusammenstellung, ein Versehen, welches in unserer Reproduction corrigirt ist.

	$CaSO_4$	$MgBr_2$	MgJ_2	$CaCl_2$	NaCl	KCl	LiCl
1.	1·1987	0·0805	0·0030	1·7480	33·4116	0·2539	0·0444
2.	0·0813	Spur	—	0·0710	3·0534	0·0193	—
3.	2·1758	„	Spur	3·0061	86·1474	Spur	—

	$MgCl_2$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	MgO	SiO_2	$Al_2(HO)_6$	Al_2O_3	H_2O	Summe
1.	1·3618	0·2002	0·6590	—	0·0230	0·0035	—	—	38·9876
2.	0·0522	0·2975	0·1581	—	0·0127	0·0101	—	—	3·7556
3.	2·1589	1·0000	—	0·9253	0·0501	—	0·0314	4·9979	100·4929.

In 2. aufserdem 0·1571 Promille halbgebundene Kohlensäure; ferner Spuren von Fe und organischen Substanzen in allen drei, von Ba, Sr, N_2O_5 und P_2O_5 in Nr. 1. und 2.

X. Landerer (2) erwähnt einen Eisensäuerling, der am Fufse des Gebirges Aetos in Akarnania, Griechenland, entspringt und von den Landbewohnern zum Schwarzfärben vorher gegerbter Gegenstände benutzt wird.

E. Tietze (3) publicirt einige Notizen über persische Mineralquellen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1147. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 163. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 362.

M. B. Hardin (1) analysirte die Alaunquellen in *Rockbridge* County, Virginia. Die Wässer derselben beladen sich mit den Auslaugungsproducten eisenkiesreicher Schiefer und sind je nach den Witterungsverhältnissen in ihrem Gehalt sehr variabel. Analysirt wurden die vier Quellen am 25. October 1872, nachdem nach langer Trockenheit ein mehrtägiger Regen eingetreten war. Eine der Quellen (Nr. 4) war schon früher, am 19. Juni 1872, während anhaltender Trockenheit untersucht worden (Analyse 4 b). Endlich unterlag auch das durch Abdampfen in eisernen Kesseln gewonnene Salz der Analyse (Nr. 5).

A. grains in der Gallone zu 231 Kubikzollen, bei den Gasbestimmungen Kubikzoll in der Gallone, B g oder cbcm im l.

	1.		2.		3.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.
Schwefels. Kupferoxyd	0·04024	0·00690	0·04024	0·00690	0·09287	0·01593
„ Eisenoxyd	1·01850	0·17470	1·94443	0·33352	1·75922	0·30175
„ Manganoxydul	0·85955	0·14744	0·09177	0·01574	0·52511	0·09007
„ Nickeloxydul	0·16298	0·02796	0·14062	0·02412	0·23969	0·04113
„ Kobaltoxydul	0·03547	0·00608	0·05432	0·00931	0·08082	0·01386
„ Zinkoxyd	0·11951	0·02050	0·38906	0·06673	0·20525	0·03521
„ Thonerde	31·24652	5·35961	42·60887	7·30856	43·95506	7·53946
„ Kalk	1·73110	0·29693	3·22302	0·55283	2·63598	0·45214
„ Magnesia	0·88761	0·15225	5·60586	0·96155	6·37371	1·09326
„ Kali	0·17248	0·02958	0·41290	0·07082	0·38351	0·06578
„ Natron	0·02134	0·00366	0·02743	0·00469	0·02130	0·00365
„ Lithion	0·01852	0·00318	0·02006	0·00344	0·02006	0·00344
Freie Schwefelsäure	3·23904	0·55558	3·82512	0·65611	2 04041	0.34998
Kieselsäure	3·54627	0·60828	3·69750	0·63422	3·12807	0·53655
Chlornatrium	0·07547	0·01295	0·10565	0·01811	0·10565	0·01812
Phosphors. Kalk	0·01725	0·00296	0·17251	0·02959	0·20671	0·03546
Summe	43·19185	7·74086	62·35936	10·69625	61·77342	10·59578
Kohlensäure	12·37	53·5	10·89	47·1	11·95	51·7
Sauerstoff	1·53	6·6	1·49	6·5	1·65	7·1
Stickstoff	4·19	18·1	3·98	17·2	4·10	17·7
Summe	18·09	78·2	16·36	70·8	17·70	76·5
Temperatur	56° F.	13°	54·5° F.	12·5°	54·5° F.	12·5°
Spec. Gew. bei 60° F. (16°)	1·00084		1·00119		1·00118.	

Aufserdem Spuren von Arsen, Antimon, schwefels. Bleioxyd, Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

(1) Am. Chemist 4, 247; Arch. Pharm. [3] 5, 180.

	4a. A.	4a. B.	4b. A.	4b. B.	5. Proc.
Wasser	—	—	—	—	89·990
Schwefels. Kupferoxyd	0·10370	0·01779	0·00161	0·00028	Spur
" Eisenoxydul	—	—	0·87962	0·15088	35·745
" Eisenoxyd	2·09122	0·35870	Spur	Spur	1·997
" Manganoxydul	1·37352	0·23560	0·51527	0·08838	0·603
" Nickeloxydul	0·22371	0·03837	0·05433	0·00932	0·056
" Kobaltoxydul	0·08124	0·01393	0·03835	0·00658	0·037
" Zinkoxyd	0·21748	0·03730	0·05225	0·00896	0·024
" Thonerde	72·37335	12·41395	18·99950	3·25892	9·490
" Kalk	2·31527	0·39713	0·35228	0·06043	1·112
" Magnesia	7·36110	1·26262	1·50165	0·25757	2·310
" Kali	0·17586	0·03016	0·06278	0·01077	0·804
" Natron	0·03463	0·00594	0·00876	0·00150	0·891
" Lithion	0·03241	0·00556	0·01790	0·00307	0·085
Freie Schwefelsäure	3·06633	0·52596	2·53866	0·43545	—
Kieselsäure	4·38346	0·75188	1·92591	0·33034	—
Chlornatrium	0·14246	0·02444	0·14246	0·02444	—
Phosphors. Kalk	0·05174	0·00887	Spur	Spur	0·124
Unlöslich: Kieselsäure	—	—	—	—	4·33
Unlöslich: Thonerde und Eisenoxyd	—	—	—	—	1·66 } 6·529
Unlöslich: Organ. Substanz	—	—	—	—	0·43
Summe	94·83748	16·26715	27·09088	4·64680	99·797
Kohlensäure	12·72	55·1	n. best.	n. best.	—
Sauerstoff	1·64	7·1	" "	" "	—
Stickstoff	4·12	17·8	" "	" "	—
Summe	18·48	80·0	" "	" "	—
Temperatur	54·5° F.	12·5°	" "	" "	—
Spec. Gew. bei 60° F. (16°)	1·00174	—	1·0004	—	—

Aufserdem in 4a : Spuren von Arsen, Antimon, schwefels. Bleioxyd, Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

in 4b : Spuren von Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

in 5 : Spuren von schwefels. Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure, organischer Substanz.

Boussingault (1) bespricht in einem längeren Artikel

(1) Compt. rend. **78**, 453, 526, 598; Ann. chim. phys. [5] **2**, 76; Arch. Pharm. [3] **5**, 354.

die Wässer, welche, reich an freier Säure, den Vulcanen der *Cordilleren* entströmen. Er giebt zunächst folgende Wasseranalysen :

1. Wasser des *Rio Vinagre*, unterhalb seines Falles bei San Antonio geschöpft. Sein Ursprung liegt auf dem Vulcan Coconuco, Pusambio oder Puracé, Columbia. Da die Wassermenge des Flusses zu 34785 cbm binnen 24 Stunden bestimmt wurde, so liefert der Fluſs täglich 46873 kg H_2SO_4 und 42150 kg HCl, oder jährlich 17 Millionen kg H_2SO_4 und 15 Millionen kg HCl. — 2. Wasser einer heiſsen Quelle, am Fuſse des Vulcans von *Ruis* entspringend, analysirt von H. Lewy. Temperatur 69·4°.

g im l.

	SO_3	HCl	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	FeO	SiO_2	Summe
1.	1·1000[1])	1·2117[2])	0·4028	0·1338	0·1232	—	—	0·0237	2·9947
2.	5·181	0 881[3])	0·500	0·140	0·360[4])	0·320	0·164	0·183	7·729.

1) 1·3475 H_2SO_4 entsprechend. — 2) = 1·1784 Cl. — 3) = 0·856 Cl. — 4) = 0·267 Na.

Ferner analysirte Er das Wasser der Quelle von *Cobalò* am Fuſse des Vulcans Puracé. Er fand auſser Spuren von Kieselsäure, Mangan- und Magnesiumcarbonat und nicht bestimmten Mengen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Stickstoff folgende Stoffe :

Na_2SO_4	NaCl	$Na_2C_2O_5$	$CaCO_3$	Summe
3·89	2·75	0·69	0·10	7·43.

Temperatur nach Boussingault's Beobachtungen 72·8°, nach denen Codazzi's (24 Jahre später) 78·8°.

Weiter bespricht Er die zahlreichen *Salzquellen*, welche in den Provinzen *Antioquia* und *Cauca* (Columbia) aus sehr verschiedenartigem Gesteine (Granit, Gneiſs, Glimmerschiefer, Syenit, Grünsteinporphyr, Trachyt, Dolerit) entspringen und sämmtlich jodhaltig sind, dieses Element aber ebenso wie Brom in so geringen Mengen aufweisen, daſs die quantitative Bestimmung desselben nur bei Verarbeitung einer Mutterlauge aus der Umgegend von *Medelin*, Antioquia, gelang. Dieselbe enthielt in Proc. auſser Spuren von Li :

Cl	Br	J	SO_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
13·6124	0·3092	0·0090	3·5480	10·5860[1])	4·0735[2])	0·1220	1·1930[3])

H_3N	Summe
0·0256	33·4781.

1) 7·8544 Na. — 2) 3·3816 K. — 3) 0·7160 Mg.

Zur Erklärung des Auftretens freier Schwefel- und Salzsäure in den Gewässern übergehend, constatirt Er zunächst, dafs die meteorologischen Verhältnisse der Gegend derartig sind, um alles in Betracht kommende Wasser als atmosphärischen Ursprungs betrachten zu können. Die Quelle der Säuren aber ist in den Gesteinen zu suchen, da die durch die Fumarolen gelieferten Gase quantitativ viel zu unbedeutend sind, um jene Massen von H_2SO_4 und HCl zu erklären, die oben gefunden wurden. Das Auftreten der Salzsäure bietet keine Schwierigkeit dar, da Chloride in den vulcanischen Gesteinen nachgewiesen sind und die Versuche von Gay-Lussac und Thenard gezeigt haben, dafs Chlornatrium bei Anwesenheit von Kieselsäure und Wasserdampf Chlorwasserstoff bei Rothgluth entwickelt. Schwieriger ist die Erklärung des Auftretens der Schwefelsäure. Boussingault weist nach, dafs allerdings Sulfate in sehr hoher Temperatur mit Kieselsäure Silicate liefern, aber der Anwendung dieser experimentellen Erfahrung auf den besprochenen Fall steht die doppelte Schwierigkeit entgegen, dafs einmal die ausgeschiedene Schwefelsäure sofort in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt, und ferner, dafs, wie Boussingault glaubt, bei den vulcanischen Processen, wenigstens der Cordilleren, die zu dieser Reaction nothwendige Höhe der Temperatur (ungefähr 1300°) *nicht* erreicht werde. Er abstrahirt vielmehr aus directer Beobachtung der Gluthfarben, aus dem Umstande, dafs ungeschmolzene Trachytbomben ausgeworfen werden, aus dem Zustande der Silicate, namentlich der Obsidiane, dafs sich die Temperatur bei den dortigen Ausbrüchen auf höchsten 700 bis 900° erhöhe. Nun beweist Er aber experimentell, dafs das Verhalten der Sulfate sich wesentlich ändert, wenn gleichzeitig Chloride vorhanden sind. Dann scheidet sich schon bei dunkler Rothgluth durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs Schwefelsäure ab, *ohne sich zu zerlegen.* In einem Platinrohr, dessen Temperatur constant zwischen Dunkelroth und Kirschroth erhalten wurde, befanden sich Sulfate in einem Strome von Chlorwasserstoff, während das entweichende Gas in Wasser aufgefangen wurde. Die Tabelle verzeichnet in der ersten Linie

das angewandte Sulfat, in der zweiten das erhaltene Chlorid, in der dritten die theoretisch berechnete Menge des letzteren, Alles in g :

	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	Na_2SO_4
RSO_4 =	0·487	0·480	0·375	0·600	0·389
RCl (gef.)	0·431	0·411	0·323	0·490	0·309
RCl (ber.)	0·434	0·4147	0·324	0·4897	0·320.

Das aufgefangene Gas erwies sich zum gröfsten Theil als unzersetzte Schwefelsäure. So ergab speciell der Versuch mit $CaSO_4$ (worin 0·353 g SO_3) in der Vorlage 0·2475 g SO_3, $^7/_{10}$ der theoretisch geforderten Menge. Ferner wurden 0·500 g K_2SO_4 (mit 0·230 SO_3) zwei Stunden lang erhitzt; das Resultat war KCl mit ganz geringen Spuren unzersetzten Sulfats und 0·212 g SO_3, $^9/_{10}$ des theoretisch erforderlichen Betrags. — Endlich stellte Boussingault Experimente an, inwieweit sich die Gay-Lussac-Thenard'schen Versuche änderten, wenn statt der reinen Kieselsäure Silicate zur Zersetzung der Chloride verwendet wurden. Er fand, die Einwirkung der Kieselsäure auf Chlornatrium = 1 gesetzt, die Wirkung des sauren Trachyts unter vollkommen gleichen Umständen = 0·83, die des weniger sauren Feldspaths = 0·41, so dafs also zwar die Intensität der Wirkung, nicht aber die Wirkung selbst von dem Grade des Vorwaltens der Kieselsäure abhängig ist. — Schliefslich sei nebenbei bemerkt, dafs von Boussingault die Existenz wirklicher Lavenströme in den Cordilleren geleugnet wird.

Meteoriten.

R. Apjohn (1) wies in dem von Ihm untersuchten Meteorstein von Adare, County Limerick, *Vanadium* nach. Das Nähere siehe unten.

(1) Chem. Soc. J. [2] **12**, 104.

J. L. Smith (1) giebt ausführlicher (2) Auskunft über Seinen Fund von festem *Eisenchlorür* als kleiner grüner Masse von Rockingham County, Nordcarolina, wie Er es schon früher in dem von Tazewell (3) nachgewiesen hatte.

St. Meunier (4) vertheidigt Seine *Troilit*formel Fe_7S_8 gegen C. Rammelsberg (5), welcher dem Mineral die Zusammensetzung FeS zuschreibt. Er gründet Seine Ansicht auf die Reaction des künstlich dargestellten Einfach-Schwefeleisens, aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat metallisches Kupfer niederzuschlagen, während Troilit und Magnetkies nicht reagiren. Aufserdem zieht Er die von E. Jannettaz (6) beobachtete Reaction herbei, wonach künstliches Schwefeleisen mit saurem Kaliumsulfat gerieben Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht aber Troilit und Magnetkies.

A. E. Nordenskjöld (7) veröffentlicht eine ausführlichere Arbeit über den *Staub* (8), dem Er kosmischen Ursprung zuzuschreiben geneigt ist. Nachdem Er früher schon in einem russischen Staube, der beim Schmelzen gröfserer Mengen in Schweden gefallenen Schnee's zurückblieb, metallisches Eisen nachgewiesen hatte, untersuchte Er einen gleichen Staub, der unter Verhältnissen gesammelt war, welche jeden Gedanken an einen etwaigen irdischen Ursprung des Eisens ausschlossen. Es entstammte nämlich der betreffende Schnee einem Eisfelde Nord-Spitzbergens. Neben Fe wurde P, Co und (?) Ni nachgewiesen. Der in Säuren unlösliche Grus enthielt einige Fragmente von Diatomeen. Verglichen wird die Masse mit dem *Kryokonit*, einem grauen, oft zu kleinen Ballen lose zusammengeballten Pulver, welches Nordenskjöld auf dem Binneneise Grönlands 1870 sammelte. Es bedeckt das Eis mitunter mehrere Millimeter dick und wird local durch die den Gletscher durch-

(1) Sill. Am. J. [3] **7**, 391. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1249. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1025. — (4) Compt. rend. **78**, 763. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1294; f. 1870, 1395. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 940. — (7) Pogg. Ann. **151**, 154; J. pr. Chem. [2] **9**, 356; Arch. Pharm. [3] **5**, 362. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1250.

ziehenden Ströme in gröfserer Mächtigkeit angehäuft. Unter dem Mikroskope sind nur wenige gelbe Spaltungsstücke (Feldspath?), grüne Krystallfragmente (Augit?) und etwas Magneteisen zu beobachten, während die Hauptmasse aus farblosen, kantigen, durchsichtigen Körnern besteht. Die von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O
62·25	14·93	0·74	4·64	0·07	5·09	3·00	2·02

Na_2O	P_2O_5	Cl	X[1])	H_2O[2])	Summe	Spec. Gew.
4·01	0·11	0·06	2·86	0·34	100·12	2·63 bei 21°.

1) Wasser and organische Substanz, über 100° entweichend. — 2) Zwischen 15 und 100° entweichend.

Nordenskjöld selbst wies aufserdem metallisches Eisen, Kobalt, Kupfer und Nickel nach und ist deshalb trotz der grofsen Aehnlichkeit, welche der Kryokonit mit einer vulcanischen Asche besitzt, geneigt, auch dieser Masse kosmischen Ursprung zuzuschreiben. Endlich fand Er auch in einem im Herbst 1873 zu Stockholm gefallenen Hagel schwarze Körner, welche theilweise aus metallischem Eisen bestanden.

J. L. Smith (1) berührt bei Gelegenheit einer erneuten Beschreibung des schon im vorjährigen Berichte erwähnten Meteoreisens von Howard County (2) die Schwierigkeit ausführlicher (3), eine genügende Erklärung für die Entstehung der *Widmanstätten'schen Figuren* zu geben. Er erinnert an die Tendenz krystallisirender Substanzen, sich von beigemengten Stoffen zu reinigen, ein Procefs, welcher um so vollkommener sich vollziehen kann, je langsamer sich die Krystallisation, im Falle der Meteoriten die Erhärtung durch Abkühlung, vollzieht. Es werden sich dann die Beimengungen an der Grenze der Masse, bei Agglomeraten mehrerer Individuen an den Rändern der einzelnen Krystalle anhäufen und werden hier die Eigenschaften des Eisens, namentlich seine Löslichkeitsverhältnisse, ändern können, wie diefs von ganz geringen Beimengungen im

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 391. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1251. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1249.

Eisen bekannt, wenn auch noch nicht genügend studirt ist. Vollzieht sich jedoch Erhärtung oder Krystallisation rasch, so bleiben die Beimengungen in der ganzen Masse gleichmäſsig vertheilt, können also auch nicht stellenweise auf die Eigenschaften der Masse ändernd einwirken.

G. Tschermak (1) bespricht das *Krystallgefüge* des künstlich dargestellten und des meteorischen Eisens, wie es sich aus den Zeichnungen der Bruchflächen und aus den Aetzfiguren und ihrer krystallographischen Lage ergiebt. Als Beispiel eines Meteoreisens dient Ihm das von *Braunau,* in welchem Er auſserdem krystallographisch orientirte Einschlüsse nachweist, die vermuthlich mit Schreibersit identisch sind.

P. Keller (2) beschrieb den Fall mehrerer Meteoriten bei *Orvinio* unweit Rom. Es fielen im Ganzen sechs, nach späteren Mittheilungen (3) acht Steine im Gesammtgewichte von über 3 kg, unter denen der schwerste 1·242 kg wog. G. Tschermak (4) untersuchte einen der Steine näher und vergleicht ihn mit dem Meteoriten von Chantonnay, während L. Sipöcz (5) denselben analysirte. Hiernach zeigt der Stein äuſserlich eine schwarze Kruste, beim Durchschneiden eine vollkommene Trümmerstructur, welche hellere Bruchstücke, von einer dunklen dichten Bindemasse verkittet, erkennen läſst. In den gelblichgrauen Bruchstücken lassen sich Eisen und Schwefeleisen neben Olivin, Bronzit und ? Feldspath unterscheiden; das Bindemittel ist halbglasig, zeigt unter dem Mikroskope Fluidalstructur und enthält ebenfalls Eisen und Troilit. Die chemische Zusammensetzung ist kaum verschieden, namentlich wenn man Fe und Mg in isomorpher Vertretung annimmt :

A. Bindemittel; B. Bruchstücke.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ni	S	Fe
A.	36·82	2·31	9·41	2·31	21·69	0·26	0·96	3·04	2·04	22·11
B.	38·01	2·22	6·55	2·33	24·11	0·31	1·46	2·15	1·94	22·34

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 70, 443. — (2) Pogg. Ann. 150, 171. — (3) Min. Mitth. 1874, 258. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 70, 459. — (5) Min. Mitth. 1874, 244.

Aufserdem Spuren von Co und Cr_2O_3. — Summen : A. = 100·95; B. = 101·42. Spec. Gew. : A. = 8·600; B. = 8·675.

Hieraus berechnen sich die näheren Bestandtheile, abgesehen von geringen Beimengungen von Kobalt und Chromeisen, wie folgt :

	Fe	Ni	FeS	X [1]	Summe
A.	18·54	3·04	5·61	73·76	100·95
B.	18·94	2·15	5·34	74·99	101·42.

[1]) Silicate.

Speciell die Silicate haben die folgende Zusammensetzung :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
A.	49·92	3·13	12·76	3·13	29·41	0·35	1·30	100
B.	50·69	2·96	8·73	3·11	32·15	0·41	1·95	100.

Daubrée (1) publicirt einen Nachtrag zu Seiner Notiz über die Meteoriten von *Lancé* und *Authon* (2). Hiernach hat eine sorgfältige Untersuchung des Terrains noch vier weitere Meteoriten von 3 kg, 300 g, 620 g und 600 g entdecken lassen. Der gröfste fand sich zwischen den Dörfern Authon und Villechauve, der zweite innerhalb des Weichbildes der Gemeinde Authon, der dritte und vierte 100 m weit von einander in der Gemeinde Prunay, etwa 3 kg von Prunay selbst.

F. Pisani (3) beschreibt und analysirt einen Meteoriten, der im Frühjahr 1871 2 km von *Roda*, Provinz Huesca, Spanien, gefallen ist. Die zwei untersuchten Stücke wiegen 200 g und sind, soweit sich aus der Form schliefsen läfst, ungefähr die Hälfte des Steines, der vermuthlich faustgrofs war. Der Meteorit besitzt eine schwarze Kruste, eine bald graue, bald graulichgelbe Färbung in seinen inneren Partien, in denen sich grünliche olivinartige Körner unterscheiden lassen. Da er auf die Magnetnadel nicht einwirkt, so kann der Meteorit kein metallisches Eisen enthalten, ebenso wurde die Abwesenheit von Nickel durch die Analyse constatirt.

(1) Compt. rend. 79, 277. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1195. — (3) Compt. rend. 79, 1507.

A. Gesammtanalyse. B. a. In Säuren löslicher, b. unlöslicher Theil. C. Die olivinähnlichen Körner, von denen jedoch nur 6 Proc. in Säuren löslich waren.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	K_2O Na_2O	Cr_2O_3	S	Summe
A.	51·51	2·30	26·61	17·04	2·31	0·80	0·34	0·40	101·31
B a.	5·73	0·71	3·52	3·58	1·21	n. best.	—	n. best.	14·75
b.	45·50	1·68	22·80	14·00	1·65	n. best.	0·34	—	85·97
C.	51·10	2·83	27·70	17·20	—	—	—	—	98·83.

Spec. Gew. des Meteoriten 3·37 bei 24°.

Interpretirt wird der lösliche Theil als Olivin, vielleicht gemengt mit Anorthit, der unlösliche als Bronzit oder Hypersthen. Daubrée (1) entscheidet sich nach den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung für die Annahme eines Bronzits. Derselbe macht auf die grofse Aehnlichkeit aufmerksam, die der Meteorit mit einem irdischen Gesteine, dem Olivinfels, besitzt. Ferner constatirt Er die Verwandtschaft des Meteoriten von Roda mit dem von Lodran, nur dafs der letztere reich an Nickeleisen ist, „wie der Granit durch Zurücktreten des Glimmers in Pegmatit, durch Fehlen des Feldspaths in Greisen übergeht“ und reiht den spanischen Stein als *Rodit* Seinen Asidères (2) ein.

R. Apjohn (3) untersuchte den 1810 zu *Adare*, County Limerick, Irland, gefallenen Meteoriten, in welchem Er Spuren von Vanadium (4) nachgewiesen hatte. Hiernach besteht derselbe aus

Nickeleisen (A.)	19·07
Magnetkies	6·54
Chromeisen	1·75
Lösliches Silicat (B.)	35·44
Unlösliches Silicat (C.)	37·07
Summe	99·87

	Fe	Ni	Co	P
A.	85·120	14·275	0·602	Spur

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Summe
B.	42·91	2·35	16·93	6·26	5·34	24·32	0·29	0·02	—	98·42
C.	59·48	3·24	7·94	3·84	4·62	18·17	1·86	0·30	Spur	99·45.

(1) Compt. rend. 79, 1509. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1248. — (3) Chem. Soc. J. [2] 12, 104. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1340.

A. Goebel (1) analysirte Meteoreisen, das in einem Blocke von über 196 kg (12 Pud) Schwere an einem Nebenflüfschen des Flusses Angarà, 2 km von diesem und 300 km von seiner Einmündung in den Jenissei im Bezirk Keshma, Gouvernement Jenissei, gefunden worden war. Eine kleine (80·5 g) nach Petersburg gelangte Probe zeigte die Aetzfiguren besonders schön und erwies sich als sogenanntes actives Eisen. Nach den zugleich eingelaufenen Photographieen besitzt das Eisen, das lose auf dem gelben Sande des Flufsthales auflag, eine birnförmige Gestalt und ist mit unregelmäfsigen Vertiefungen bedeckt, sowie von einer Schmelzrinde vollkommen überzogen. — Die Analyse ergab neben Spuren von Ca, Co, C und einem unlöslichen krystallinischen Rückstand :

Fe	Ni	Mg	Si	P	Summe
92·6346	7·1038	0·0565	0·0421	0·1630 [1])	100.

[1]) 1·063 Schreibersit (Fe_4Ni_2P) entsprechend.

G. Nauckhoff (2) publicirt ein von Th. Fuchs übersetztes ausführliches Referat über Seine Reise behufs Abholung der von A. E. Nordenskjöld (3) auf der Insel *Disko* aufgefundenen Eisenblöcke. Dieselben sind geknüpft an ein gangartig in Basaltwacke auftretendes Gestein, dessen Identität mit einem 7 Meilen entfernt anstehenden säulenförmig abgesonderten Basalte durch die Analyse (Nr. 1) bewiesen wird. Weniger bestimmt lassen sich die im Gange als Einschlüsse auftretenden Gesteine dem *Eukrit* beizählen. Ueber die meteorische oder tellurische Natur des Eisens enthält sich Nauckhoff jeden Urtheils.

1. *Basalt* von Brededal, 10 Minuten östlich von Godhavn, Bruchstück einer Säule. Der mitunter in gröfseren Individuen ausgebildete Feldspath war deutlich gestreift; Olivin fehlt. Ausdrücklich constatirt wurde die Abwesenheit von organischer Substanz, von Kohlensäure und gediegenem Eisen. — 2. *Basalt.* Hauptmasse des eisenführenden Ganges bei Ovifak. Unter dem Mikroskope sind Labrador, Augit und Magneteisen unterscheidbar, aber kein gediegenes Eisen nachweisbar. Von einem ächten Basalte unterscheidet sich das

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 19, 544. — (2) Min. Mitth. 1874, 109. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1240; f. 1873, 1252.

Gestein nur durch seinen Gehalt an Troilit (Nr. 12) und an einem hisingeritartigen Mineral (Nr. 3). — 3. *Hisingeritartiges Mineral* aus dem Basalte Nr. 2, den Troilit (Nr. 12) umgebend und vermuthlich aus ihm entstanden. Im frischen Zustande olivengrün, an der Luft rasch braun bis schwarz. Ursprünglich ist vermuthlich nur FeO vorhanden, das sich zu Fe_2O_3 umsetzt, wie denn nach fünf Tagen die unter dem Exsiccator aufbewahrte Probe nur mehr 3·47 FeO, nach drei Wochen 1·55 FeO enthielt. — 4. *Eisenführendes Gestein*, das sich in Klumpen im Basaltgange vorfindet, gewöhnlich durch eine Rostrinde scharf abgegrenzt gegen das Ganggestein. Das Eisen tritt in Flimmern und in Kügelchen von 6 bis 7 mm auf, die mitunter Aetzfiguren zeigen. — 5. *Erdiger Rückstand* aus dem Eisen Nr. 13a. — 6. *Umhüllung* des Gesteins Nr. 4. In feldspathiger Grundmasse liegen gröſsere Plagioklase, Augite und röthliche Octaëder (Spinell). — 7. *Graues Gestein* in Blockform aus dem Basaltgange, ebenfalls eisenführend, von einem dunkelgrünen Gesteine (Nr. 8) umgeben. In feldspathiger Grundmasse liegen erkennbare Augite und Spinelle. — 8. *Umhüllung* des Gesteins Nr. 7. — 9. *Lichtgraues feinschuppiges Gestein*, Trümmer aus dem Basaltgange. Die Grundmasse besteht aus Feldspath und einem schuppigen graphitähnlichen Minerale; ihr eingelagert besonders häufig rother Spinell. — 10. *Erdiger Rückstand* aus der losen Breccie Nr. 15a. — 11. *Basalttrümmer* aus der losen Breccie Nr. 15a, mit dem Ganggestein vollkommen übereinstimmend. Das Gestein erwies sich frei von metallischem Eisen. — 12. *Troilit* aus dem Basalte Nr. 2, auf die Formel (Fe, Ni)S hinweisend. — 13a. *Metallisches Eisen*, aus Nr. 4 durch den Magneten ausgezogen; Fe, Ni und Co zeigen die Verhältniſszahlen unter 13b. Der ungelöste Rückstand unterlag einer besonderen Analyse (siehe Nr. 5). — 14a. *Feste Breccie*, wenig verwittert, welche 3 bis 10 cm mächtige Spalten des Basaltganges ausfüllt und eine körnige Masse bildet, in der Brocken eines mit dem Gangbasalte übereinstimmenden Gesteins eingebettet liegen. Fe, Ni und Co zeigen die Verhältniſszahlen unter 14b. — 15. *Lose Breccie*, stark verwittert, von dem Ausgehenden des Ganges, Trümmer des Ganggesteins einschlieſsend. Fe, Ni und Co zeigen die Verhältniſszahlen unter 15b. Der Rückstand wurde besonders analysirt, vgl. Nr. 10.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	49·18	0·52	13·52	5·52	10·31	0·28	6·83	11·51	1·84	0·06	0·34
2.	48·04	0·39	13·13	6·89	11·14	0·11	5·17	10·87	2·88	0·06	—
3.	31·70	—	—	51·49	3·81	—	Spur	—	—	—	13·56
4.	42·72	Spur	16·01	1·64	14·27	Spur?	7·93	10·10	1·65	0·13	—
5.	75·67	—	2·92	12·62	—	—	3·16	3·15	—	—	—
6.	34·72	—	31·83	4·88	5·53	—	9·35	10·19	1·00	0·27	—
7.	36·59	—	19·18	—	14·85	0·29	7·24	8·73	0·79	Spur	—
8.	44·94	—	22·20	—	9·45	—	4·98	11·01	1·86	0·06	—
9.	37·92	—	32·36	—	4·02	0·19	2·86	11·57	1·48	—	—
10.	88·88	—	7·40		—	—	1·11	2·46	—	Spur	—
11.	41·25	0·34	13·06	16·18	10·78	0·25	6·41	7·97	1·54	0·03	—

	Fe	Ni	Co	Cu	Fe_3O_4	NiO	CoO	Al_2O_3	CaO	MgO
12.	52·94	5·06	—	—	—	—	—	—	—	—
13a.	58·25	2·16	0·30	0·18	30·42	0·44		1·45	0·50	0·33
b.	95·95	3·56	0·49	—	—	—		—	—	—
14a.	28·36	1·22	0·30	0·08	52·51	0·94	0·28	2·31	0·30	0·02
b.	94·91	4·09	1·00	—	—	—	—	—	—	—
15a.	7·73	1·81	0·33	0·30	77·39	0·82		2·92	0·20	Spur
b.	78·33	18·32	3·35	—	—	—		—	—	—

	Na_2O	K_2O	SiO_2	P_2O_5	Cl	S	C	H	X[1])	Summe	Sp. G.
12.	—	—	—	—	—	33·41[2])	—	—	8·59	100	—
13a.	0·09	Spur	0·26	Spur	0·16	0·16	1·64	0·28	6·07	102·64	—
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
14a.	0·08	Spur	1·04	0·12	Spur	0·34	3·52	0·38	9·64	101·39	2·761
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
15a.	0·11	Spur	0·31	0·12	0·14	Spur	2·33	0·51	3·71	99·23	6·570
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—

1) Unlöslicher Rückstand. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Zu 1. : P_2O_5 = 0·13; H_2O = 0·34, Spur von Cu und Cl; Summe = 100·04; spec. Gew. = 3·015 bis 3·017 bei 17°.

Zu 2. : P_2O_5 = 0·07; S = 0·98; C = 0·79; H (?) = 0·25; Spur von Cl; Summe = 100·79 (unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten). Spec. Gew. = 3·037 bis 3·012 bei 13 bis 14°.

Zu 3. : Summe = 100·56.

Zu 4. : Fe = 4·57; Ni = 0·44; Cl = 0·08; S = 0·32; C = 0·30; H (?) = 0·30, Spur von P_2O_5, Co und Cu; Summe = 100·46; spec. Gew. = 3·169 bei 14°.

Zu 5. : Summe = 97·52.

Zu 6. : Fe = 0·09; Cl = 0·12; C = 0·53; H (?) = 0·29; Summe = 98·80; spec. Gew. = 2·942 bei 13°.

Zu 7. : Fe = 5·01; Ni = 0·25; Cl = 0·23; C = 2·55; H (?) = 0·31; Spur von S, Co und Cu; Summe 96·02; spec. Gew. = 3·141 bei 14°.

Zu 8. : Fe = 1·11; Cl = 0·20; C = 3·35; H (?) = 0·31; Spur von S und Cu; Summe = 99·47; spec. Gew. = 2·927 bei 14°.

Zu 9. : Cr_2O_3 = 0·08; S = 0·77; C = 6·90; H (?) = 0·24; Spur von Cl, Co, Ni und Cu; Summe = 98·39; spec. Gew. = 2·761 bei 15°.

Zu 10. : Summe = 99·85.

Zu 11. : Cl = 0·25; C = 0·86; H = 0·49; Spur von S, Co, Cu; Summe = 99·51; spec. Gew. = 3·358 bei 16°.

Zu 14a. : Spur von Pb (?).

G. Tschermak (1) knüpft an Nauckhoff's Arbeit vergleichende Untersuchungen über die Eukrite von Ovifak und diejenigen unzweifelhaft meteorischen Ursprungs an, stellt Aehnlichkeit und Verschiedenheit zusammen und kommt zu der „Ansicht, daſs auch die vorsichtige Prüfung aller Umstände nur den Schluſs zuläſst, daſs die Funde von Ovifak vorläufig für meteorische Massen zu halten seien."

H. J. Burkart (2) giebt nach mexicanischen Quellen nähere Nachricht über den Meteoriten von *Descubridora* (auch nach der Hacienda Poblazon (3) im Staate San Luis Potosi, Mexico, benannt). Derselbe ward zwischen 1780 und 1783 auf dem Berge Descubridora beim Orte Alamos de Catorze aufgefunden, aber erst 1871, nachdem er nach Mexico gekommen war, wissenschaftlich untersucht. Zu letzterer Zeit war seine Gestalt prismatisch, mit eiförmiger Basis von 90 cm Länge, sein Gewicht 575 kg, wobei bemerkt werden muſs, daſs schon mannigfaltige Lostrennungen zu technischen Zwecken stattgefunden hatten. Die Farbe ist an den der Luft ausgesetzten Stellen bräunlich-schwarz, an anderen, wohl durch Schreibersit, silberweiſs, auf frischem Bruche weiſslich-stahlgrau. Die Structur ist deutlich krystallinisch. Im Innern fanden sich mit Troilit erfüllte Höhlungen vor. Nach dem Aetzen erschienen die Widmanstätten'schen Figuren sehr deutlich. Härte = 8. Die von P. Murphy ausgeführte chemische Analyse ergab neben Spuren von Cr und P :

Fe	Ni	Co	S	Summe	Spec. Gew.
89·51	8·05	1·94	0·45	99·95	7·38.

Ein Theil der Masse diente zu Experimenten über Elasticität, Hämmerbarkeit u. s. w.

(1) Min. Mitth. 1874, 165. — (2) Jahrb. Min. 1874, 22. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1407.



Berichtigungen.

Im Jahresber. f. 1865 :

Die Abhandlung von A. Cahours S. 476 ist im Autorenregister nicht citirt und auch nicht im Registerband.

Im Jahresber. f. 1870 :

S. 551 Zeile 9 von unten statt Hofmeister lies Hoffmeister.

S. 1420 Zeile 1 von oben statt Hofmeister lies Hoffmeister.

Im Jahresber. f. 1871 :

S. 1248 Zeile 10 von oben ist hinzuzusetzen : Guanidin 700.

S. 1252 Zeile 5 von unten ist hinzuzusetzen : secundärer Aethylbenzolalkohol 462.

Im Jahresber. f. 1872 :

S. 394 Zeile 3 von unten statt 1869 lies 1871.

S. 505 Zeile 15 von unten statt 60 bis 67° lies 66 bis 67°.

S 506 Zeile 7 von oben statt nicht krystallisirtes lies schön krystallisirtes.

Im Jahresber. f. 1873 :

S. 354 Zeile 2 von unten statt 572 lies 552.

S. 378 Zeile 4 von oben statt Bayer lies Baeyer.

S 416 Zeile 6 von unten statt 0P lies P.

S. 418 Zeile 5 von oben statt alkalischen lies alkoholischen.

S. 513 Zeile 5 von oben statt Phenanthrenchinon lies Phenanthrenhydrochinon.

S 536 Zeile 1 von oben statt trichloressigs. lies saures trichloressigs.

S. 537 Zeile 8 von oben statt rhombischen lies klinorhombischen.

S. 616 Zeile 1 von oben statt Quecksilber lies Quecksilberoxyd.

S. 765 Zeile 3 von oben statt 11·5° lies 165° (laut S. 747 und Mittheilung des Hrn. W. Leppert).

S. 1214 Anmerkung (2) statt Min. Mitth. 1873, 70 lies Zeitschr. geol. Ges. **25**, 286.

S. 1258 linke Spalte Zeile 4 von unten statt Stahlstein lies Strahlstein.

Im Jahresber. f. 1874 :

S. 99 Zeile 10 von unten unter „saures kohlens. Ammonium“ statt 120 mm lies 720 mm und streiche die drei anderen in der nämlichen Columne darunter stehenden Zahlen (laut Mittheilung des Hrn. W. C. Dibbits).

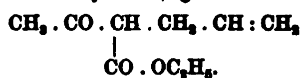
S. 234 Zeile 5 von oben statt F. Monier lies E. Monier.

S. 246 Zeile 13 von oben statt G. Junker lies G. Juncker.

S. 392 Zeile 5 von unten statt 403 lies 703.

S. 540 Zeile 18 von unten statt 276° lies 270°.

S. 568 ist die Formel des Allylacetessigäthers zu lesen:



$$CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5) . CH_2 . CH : CH_2$$

S. 817 Zeile 11 von unten statt H. Nencki lies M. Nencki.

S. 911 Zeile 8 von oben statt C. B. Shuttleworth lies E. B. Shuttleworth.



Autorenregister.



Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.



Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

